

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SIMONE BRAGA DA SILVA

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E ULTRATRAÇO EM ÁGUAS
NATURAIS E ENVASADAS VIA ICP OES E ICP-MS

CURITIBA

2016

SIMONE BRAGA DA SILVA

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E ULTRATRAÇO EM ÁGUAS
NATURAIS E ENVASADAS VIA ICP OES E ICP-MS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como
requisito parcial à obtenção do grau de Doutorado.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador : Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

CURITIBA

2016

B586d Silva, Simone Braga da

Determinação de elementos traço e ultratraço em águas naturais e envasadas via ICP OES e ICP-MS [recurso eletrônico] / Simone Braga da Silva – Curitiba, 2018.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas na Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

1. Química. 2. Química da água. I. Universidade Federal do Paraná. II. Grassi, Marco Tadeu. III. Menegário, Amauri Antonio. IV. Título.

CDD 546.716

TERMO DE APROVAÇÃO

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E ULTRATRAÇO EM
ÁGUAS NATURAIS E ENVASADAS VIA ICP OES E ICP-MS**

por

SIMONE BRAGA DA SILVA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Orientador
Dep. de Química – UTPR



Prof.ª Dr.ª Sueli Pécio Quinãia
Dep. de Química – UNICENTRO



Prof.ª Dr.ª Vanessa Egá dos Anjos
Dep. de Química – UEPI



Prof.ª Dr.ª Andrea Pinto de Oliveira
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Gilberto Abate
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de setembro de 2016.

Com afeto e gratidão dedico para minha família, especialmente à minha mãe, Clarice, e a meu pai Derço (*in memoriam*), pelo incentivo, amor, carinho e, acima de tudo, pela dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua proteção e todas as bênçãos alcançadas até aqui.

Aos meus pais, pela vida, pelo exemplo de perseverança a ser seguido, pelo incentivo e apoio.

Aos meus irmãos, Sergio e Marcelo, e aos meus sobrinhos, Mateus e Rodrigo, pela compreensão nos momentos de ausência e de dificuldades.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário.

Ao Prof. Dr. Frank Vanhaecke da Universidade de Ghent, na Bélgica.

Aos colegas do Crome, GQA, GQM e Tecnotrater pela agradável convivência.

À Dra. Mônica Campos.

Agradeço de modo especial àqueles que se tornaram amigos: Ana, Andrey, Beatriz, Emerson, Franciane, Kelly e Rafael.

Aos amigos Adriana, Andressa, Alecsandra, Arianne, Angela, Karin, Ricardo, Sirlei e a Telma que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando e incentivando.

Aos secretários do PPGQ da UFPR, Marcelino e Fernanda, pela pronta disposição em atender.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Doutorado-sanduiche no Exterior (PDSE) pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

A todos que, de alguma forma, contribuíram e torceram por mim e pelo sucesso deste trabalho.

Nós nunca descobriremos o que vem depois da escolha, senão tomarmos uma decisão. Por isso, entenda os seus medos, mas jamais deixe que eles sufoquem seus sonhos.

Alice no País das Maravilhas

RESUMO

Os dispositivos DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*) são uma ferramenta robusta, versátil e fácil de usar. O DGT utiliza uma fase de ligante, que acumula solutos após estes passarem através de uma fase difusiva. Os DGT utilizados nesse estudo foram modificados, empregando-se a montmorilonita (MTK10) e a *Saccharomyces cerevisiae* (SC), imobilizadas em agarose (AGE), como fases ligantes, e a própria AGE como fase difusiva. Estes dispositivos, intitulados DGT-MTK10 e DGT-SC, foram aplicados para mensurar as concentrações lábeis de Ba^{2+} e Sr^{2+} , determinadas via ICP OES, em sistemas modelo e em amostras de águas naturais. O fator de eluição (f_e) encontrado está na faixa de 0,78 – 0,90, sendo que o fator da fase ligante convencional é de 0,80. Os coeficientes de difusão aparente (D) apresentaram comportamento linear entre a massa retida na fase ligante e os tempos de imersão, tanto para o DGT-SC [$R^2 = 0,9935$ (Ba^{2+}) $R^2 = 0,9745$ (Sr^{2+})] quanto para o DGT-MTK10 [$R^2 = 0,9976$ (Ba^{2+}), $R^2 = 0,9996$ (Sr^{2+})], obedecendo a Primeira Lei de difusão de Fick. Desse modo, utilizando o DGT-SC, foram obtidos valores de D para Ba^{2+} e Sr^{2+} de $2,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,74 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Utilizando o DGT-MTK10, foram obtidos valores de D para Ba^{2+} e Sr^{2+} de $5,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $5,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Os resultados dos efeitos de pH e força iônica, obtidos através de ANOVA com 95% de confiança, indicaram que não existe diferença significativa na sorção dos analitos pelas fases ligantes SC e MTK10. As recuperações de Ba^{2+} e Sr^{2+} variaram de 75 % a 108 % para a faixa de pH 5,0, 6,5 e 8,0, sendo consideradas satisfatórias. Para o teste de força iônica, as recuperações foram de 102-116 % para $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, e de 91-101 % para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as recuperações foram de 47 % a 75 %, o que pode ser explicado com base na diminuição da força de atração entre as fases ligantes e os analitos. Nos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC aplicados em águas naturais, obtiveram-se Ba^{2+} e Sr^{2+} majoritariamente nas formas biodisponíveis, evidenciando a importância do controle da labilidade, principalmente em águas de abastecimento público. Treze águas envasadas também foram amostradas, abrangendo países da Europa (Bélgica, Itália, França e Portugal) e da América do Sul (Brasil). Os isótopos, determinados via SF-ICP-MS (Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente de Duplo Foco), constituíram ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb em baixa resolução (LR) ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu em média resolução (MR) e ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se em alta resolução (HR). A técnica SF-ICP-MS é eficiente para a remoção de sobreposição espectral. As amostras foram diluídas nas proporções 1:9 vv^{-1} e 9:1 vv^{-1} , para avaliar os efeitos de matriz. Na diluição 1:9 vv^{-1} , os resultados dos coeficientes de determinação (R^2) estiveram na faixa entre 0,9929 - 0,9999, enquanto na diluição (9:1 v v^{-1}), os resultados estiveram entre 0,9951 - 0,9999, o que significa uma boa linearidade. Os limites de detecção para as diluições 1:9 vv^{-1} e 9:1 vv^{-1} estiveram na faixa de $0,001 - 0,235 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,001 - 0,123 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Todos os analitos determinados estavam abaixo dos valores máximos permitidos (VMP) pelas principais diretrizes para água potável e água envasada. No entanto, as amostras apresentaram uma ampla faixa na concentração para cada analito.

Palavras-chave: DGT-MTK10. DGT-SC. ICP OES. Águas naturais. Água envasada. SF-ICP-MS.

ABSTRACT

DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) devices are robust, versatile, easy-to-use tools. DGT employ a binding phase which accumulates solutes after their passage through a diffusive phase. The DGT used in this study were modified by using montmorillonite (MTK10) and *Saccharomyces cerevisiae* (SC) immobilized onto agarose (AGE) as binding phases, and AGE itself as diffusive phase. These devices, entitled as DGT-MTK10 and DGT-SC, were applied to measure labile concentrations of Ba^{2+} and Sr^{2+} , determined via ICP OES, in model systems and in natural water samples. Elution factors (f_e) were found ranging from 0,78 to 0,90, being 0,80 for the conventional binding phase. Apparent diffusion coefficients (D) showed a linear behavior between the retained mass in the binding phase and the immersion periods for DGT-SC [$R^2 = 0,9935$ (Ba^{2+}) $R^2 = 0,9745$ (Sr^{2+})], as well as for DGT-MTK10 [$R^2 = 0,9976$ (Ba^{2+}), $R^2 = 0,9996$ (Sr^{2+})], obeying Fick's First Law of diffusion. Thus, values of D obtained using DGT-SC for Ba^{2+} and Sr^{2+} were $2,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $2,74 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. Values of D obtained using DGT-MTK10 for Ba^{2+} and Sr^{2+} were $5,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $5,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. Results of pH and ionic strength effects, obtained by applying ANOVA with 95 % confidence level, indicate no significant difference in sorption of the analytes by the binding phases SC and MTK10. Recuperation of Ba^{2+} and Sr^{2+} varied between 75 % and 108 % for the pH range of 5,0, 6,5 and 8,0, being considered as satisfactory. For the ionic strength test recuperations were 102-116 % for $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ and 91-101 % for $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Recuperations for $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ were 47 %-75 %, which can be explained based on the lessening of attraction force between the binding phases and the analytes. In DGT-MTK10 and DGT-SC devices applied in natural waters, Ba^{2+} and Sr^{2+} were obtained mostly in bioavailable forms, evidencing the importance of lability control especially in public water supply. Thirteen bottled waters from European (Belgium, Italy, France and Portugal) and South American (Brazil) countries were also sampled. The isotopes, determined via SF-ICP-MS (double focusing sector field inductively coupled mass spectrometer), constituted ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb in low resolution (LR), ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu in medium resolution (MR) and ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se in high resolution (HR). SF-ICP-MS is an efficient technique for removing spectral overlap. Samples were diluted in the proportions 1:9 and 9:1 vv^{-1} to evaluate matrix effects. In 1:9 vv^{-1} dilution, determination coefficient values (R^2) ranged from 0,9929 to 0,9999, while in 9:1 vv^{-1} dilution results ranged from 0,9951 to 0,9999, which reflect a good linearity. The detection limits for the dilutions 1:9 and 9:1 vv^{-1} ranged from 0,001 to $0,235 \mu\text{g L}^{-1}$ and from 0,001 to $0,123 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. All the analytes determined were below maximum values allowed by the main guidelines for potable water and bottled water. However, the samples presented a wide range of concentration for each analyte.

Key words: DGT-MTK10. DGT-SC. ICP OES. Natural waters. Bottled water. SF-ICP-MS.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO COMPORTAMENTO GENÉRICO DA ESPECIAÇÃO DE METAIS NA COLUNA DE ÁGUA (ADAPTADO DE TWISS et al., 2001).....	20
FIGURA 2 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL (ADAPTADO DE (KERSANACH et al., 2009)	24
FIGURA 3 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL EM SOLUÇÃO AQUOSA (ADAPTADO DE ZHANG E DAVISON, 1994, 1995).....	25
FIGURA 4 - ESTRUTURA GERAL DO ARGILOMINERAL DO TIPO ESMECTITA (ADAPTADO DE GRIM, 1953).	32
FIGURA 5 - ESQUEMA DA TOCHA USADO NO ICP OES ADAPTADO DE (BOSS; FREDEEN, 1999).	38
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA DESCONTAMINAÇÃO DA MTK10.....	40
FIGURA 7 - MOLDE DE PREPARO DOS GÉIS FORMADO POR DUAS PLACAS DE VIDRO.	41
FIGURA 8 - ESQUEMA DA MONTAGEM DO DISPOSITIVO COM MTK10 IMOBILIZADA EM AGAROSE.	42
FIGURA 9 - MONTAGEM DO DGT-SC I: (A) FASE LIGANTE NA BASE, (B) FASE DIFUSIVA, (C) MEMBRANA MISTA DE ÉSTERES DE CELULOSE E (D) TAMPA DO DISPOSITIVO.	43
FIGURA 10 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.....	44
FIGURA 11 - IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC.....	45
FIGURA 12 - DGT-MTK10 E DGT-SC IMERSOS PARA AVALIAR OS EFEITOS DO pH.	47
FIGURA 13 - LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE COLETA NO RIO IRAÍ.....	49
FIGURA 14 - FOTO DO PONTO DE COLETA DO RIO IRAÍ.....	50
FIGURA 15 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR FOTOQUÍMICO	51
FIGURA 16 - CURVA ANALÍTICA PARA O Ba^{2+} NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 1 A 100 $\mu g L^{-1}$	53
FIGURA 17 - CURVA ANALÍTICA PARA O Sr^{2+} NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 1 A 100 $\mu g L^{-1}$	54
FIGURA 18 - MASSA (μg) DE Ba^{2+} E Sr^{2+} EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-SC.	58
FIGURA 19 - MASSA (μg) DE Ba^{2+} E Sr^{2+} EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10.	59
FIGURA 20 - EFEITO DE DIFERENTES VALORES DE pH NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+}	61
FIGURA 21 - EFEITO DE DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+}	63
FIGURA 22 - LABILIDADE DO Ba^{2+} E Sr^{2+} EM ÁGUA DE RIO SINTÉTICA.....	65

FIGURA 23 - ESQUEMA DE UM INSTRUMENTO DE ICP-MS (ADAPTADO DE THOMAS,2001).	76
FIGURA 24 - ESQUEMA DA FENDA DE ENTRADA E FENDA DE SAÍDA DO SF-ICP-MS.	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA SINTÉTICA DE RIO.....	48
TABELA 2 - CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS DO ICP OES.	52
TABELA 3 - PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA.....	54
TABELA 4 - RESULTADOS DE EXATIDÃO.	55
TABELA 5 - RESULTADOS DA MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E FATOR DE ELUIÇÃO (Fe) NA FASE LIGANTE MTK10, pH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L ⁻¹ , 6 h DE IMERSÃO A 30°C.	57
TABELA 6 - RESULTADOS DA MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E FATOR DE ELUIÇÃO (Fe) NA FASE LIGANTE SC, pH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L ⁻¹ , 6 h DE IMERSÃO A 30 °C.....	57
TABELA 7 - COEFICIENTE ANGULAR (a) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA Ba ²⁺ E Sr ²⁺ NO DGT-MTK10 E DGT-SC.....	60
TABELA 8 - PARÂMETROS DO RIO IRAÍ OBTIDOS NESSE ESTUDO E DA LITERATURA.	66
TABELA 9 - RESULTADOS DA DISTRIBUIÇÃO DE Ba ²⁺ E Sr ²⁺ NA AMOSTRA DO RIO IRAÍ.	68
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DE Ba ²⁺ E Sr ²⁺ DOS DGT-MTK10 E DGT-SC NO RIO IRAÍ.	69
TABELA 11 - AS PRINCIPAIS DIRETRIZES PARA ÁGUA POTÁVEL E ÁGUA ENVASADA.	72
TABELA 12 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SF-ICP-MS.....	81
TABELA 13 - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E QUANTIFICAÇÃO (LOQ) COM DILUIÇÃO(1:9 v v ⁻¹).	84
TABELA 14 - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E QUANTIFICAÇÃO (LOQ) COM DILUIÇÃO(9:1 v v ⁻¹).	84
TABELA 15 - RESULTADOS DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO BCR-610 VIA SF-ICP-MS.	86
TABELA 16 - RESULTADOS DE 13 MARCAS DE ÁGUA ENVASADA; UNIDADE: (µg L ⁻¹).	87

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

Δg	Espessura da camada difusiva
a	Coeficiente angular
AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
AGE	Agarose
APA	Área de Preservação Ambiental
C_{DGT}	Concentração lábil do analito
CHEAQS	Chemical Equilibria in Aquatic Systems
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CTD	Concentração Total Dissolvida
CTR	Concentração Total Recuperável
D	Coeficiente de difusão aparente
DGT	Difusão em filmes finos por gradiente de concentração (Diffusive Gradients in Thin Films)
DGT-MTK10	Dispositivo DGT modificado utilizando MTK10 imobilizada em AGE como fase ligante e AGE como fase difusiva
DGT-SC	Dispositivo DGT modificado utilizando SC imobilizada em AGE como fase ligante e AGE como fase difusiva
f_e	Fator de eluição
GQA	Grupo de Química Ambiental
HR	Alta resolução (High Resolution)
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Limite de detecção (Limit of Detection)
LOQ	Limite de quantificação (Limit of Quantification)
LR	Baixa resolução (Low Resolution)
MR	Média resolução (Medium Resolution)
MTK10	Montmorilonita K10
R ²	Coeficiente de Determinação
RF	radio-frequência
SC	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
SF-ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado de setor de campo (Sector Field Inductively Coupled Mass Spectrometer)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
CAPÍTULO I	18
I.1 INTRODUÇÃO	18
I.2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
I.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
I.3.1 ESPECIAÇÃO EMPREGANDO DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO	23
I.3.2 BIOSORVENTES E A <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	29
I.3.3 ARGILOMINERAIS E A MONTMORILONITA-K10	31
I.3.4 FASE DIFUSIVA E POROSIDADE	34
I.3.5 METAIS: BÁRIO E ESTRÔNCIO	34
I.3.5.1 BÁRIO	34
I.3.5.2 ESTRÔNCIO	36
I.3.6 A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)	37
I.4 MATERIAL E MÉTODOS	38
I.4.1 EQUIPAMENTOS	39
I.4.2 LIMPEZA DO MATERIAL UTILIZADO	39
I.4.3 TRATAMENTO DA MONTMORILONITA	40
I.4.4 GEL DIFUSIVO DE AGAROSE (AGE)	41
I.4.5 MONTAGEM DO DISPOSITIVO DGT-MTK10	41
I.4.6 LEVEDURA <i>Saccharomyces cerevisiae</i> IMOBILIZADA EM AGAROSE	42
I.4.7 ESTUDOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (fe)	43
I.4.8 AVALIAÇÃO DO DISPOSITIVO MODIFICADO APLICANDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK	44
I.4.9 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DAS ESPÉCIES Ba^{2+} e Sr^{2+}	45
I.4.10 EFEITO DO pH NA RETENÇÃO DO Ba^{2+} E Sr^{2+}	46
I.4.11 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA RETENÇÃO DO Ba^{2+} e Sr^{2+}	47
I.4.12 ESTUDO DA LABILIDADE DE Ba^{2+} E Sr^{2+} APLICANDO O PROGRAMA COMPUTACIONAL CHEAQS	47
I.4.13 APLICAÇÃO DOS DGT-MTK10 E DGT-SC EM AMOSTRA DE ÁGUA NATURAL	48

I.4.14 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS	52
I.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
I.5.1 DETERMINAÇÕES DAS ESPÉCIES METÁLICAS Ba ²⁺ E Sr ²⁺	53
I.5.2 DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC EM ÁGUA ULTRAPURA	55
I.5.3 ESTUDO DE SORÇÃO, DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (fe).....	56
I.5.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO DISPOSITIVO MODIFICADO SEGUNDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK	58
I.5.5 EFEITO DO pH NA RETENÇÃO DE Ba ²⁺ E Sr ²⁺	60
I.5.6 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA RETENÇÃO DE Ba ²⁺ E Sr ²⁺	62
I.5.7 ESTUDO DA LABILIDADE DE Ba ²⁺ E Sr ²⁺	64
I.5.8 APLICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC NO RIO IRAÍ.....	66
I.6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
CAPÍTULO II	71
II.1 INTRODUÇÃO	71
II.2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	74
II.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	75
II.3.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)	75
II.3.2 SF-ICP-MS	78
II.3.3 AS ESPÉCIES METÁLICAS As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se E Sr	79
II.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
II.4.1 EQUIPAMENTOS.....	81
II.4.2 REAGENTES	81
II.4.3 AMOSTRAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	82
II.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
II.5.1 PARÂMETROS DE MÉRITO	83
II.5.2 As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se E Sr EM ÁGUA MINERAL ENVASADA	86
I.5.2.1 ARSÊNIO	88
II.5.2.2 BÁRIO	88
II.5.2.3 CROMO	89
II.5.2.4 COBRE	89
II.5.2.5 FERRO	90
II.5.2.6 CHUMBO.....	90
II.5.2.7 SELÊNIO	90

II.5.2.8 ESTRÔNCIO.....	91
II.6 CONCLUSÕES	92
2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1 INTRODUÇÃO GERAL

Conhecer a especiação é um pré-requisito para compreensão da labilidade, da bioacumulação e do potencial de toxicidade na biota de águas naturais (ALLEN & HANSEN, 1996). Os dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT), aplicados *in situ* permitem discriminar a labilidade das espécies metálicas em águas, solos e sedimentos (Davison & Zhang, 1994) através de determinações majoritariamente via ICP OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) ou via ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*). Esses dispositivos têm sido especialmente utilizados para mensurar contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas (Panther, Bennett, Welsh, & Teasdale, 2014). O DGT se baseia na primeira Lei de difusão de Fick, um gradiente de concentração é estabelecido entre a fase ligante e a amostra, gerando um fluxo das espécies lábeis do analito que se difundem pela fase difusiva e são acumuladas na fase ligante. Desde a década de 90, esses dispositivos têm se tornado relevantes na determinação *in situ* de espécies lábeis em ambientes aquáticos. Garmo e colaboradores comprovaram a capacidade do DGT de mensurar 55 elementos ao aplicar, como fase difusiva, o hidrogel de poliacrilamida e como fase ligante, a resina Chelex-100, denominado como DGT convencional ou comercial (Garmo, Royset, Steinnes, & Flaten, 2003). Porém, para estender a fronteira do conhecimento desses dispositivos, é importante a busca por materiais alternativos para essas fases, no intuito de adicionar elementos entre eles, os de raio atômico maior, que primeiramente precisam propagar pela fase difusiva. Também é importante analisar alguns fatores, tais como o efeito do pH e da força iônica, na adsorção dos analitos na fase ligante. Uma vez que esses parâmetros estipulam as condições necessárias para aplicação dos dispositivos em águas naturais.

Atualmente, tem crescido o número de estudos que objetivam avaliar matrizes ambientais. Estes estudos demandam atenção na escolha de técnicas analíticas, para que estas estejam adequadas aos níveis de concentração das espécies de interesse na matriz estudada. Estes níveis podem ser definidos como traço ou ultratraço, e requerem o uso de técnicas instrumentais com elevada detectabilidade, seletividade e boa robustez, para tratar das amostras de águas naturais, de águas

envasadas, de alimentos, entre outros. Na maior parte dos casos, são utilizadas técnicas espectrométricas, baseadas nos fenômenos de absorção e emissão atômica, e técnicas voltamétricas. Normalmente, as determinações analíticas são realizadas para gerar informações sobre a concentração total do elemento. A utilização da técnica de espectrometria de massa em equipamentos com as melhores configurações atuais, como o SF-ICP-MS (*double focusing sector field inductively coupled mass spectrometer*) permitem alta sensibilidade e resultados praticamente livre de interferências.

Uma vez que as determinações foram realizadas via ICP OES e SF-ICP-MS, em distintas matrizes ambientais, essa tese foi organizada em dois capítulos:

Capítulo I: Determinação da labilidade de Ba^{2+} e Sr^{2+} através da aplicação de dispositivos DGT modificados, empregando-se a montmorilonita (MTK10) e a *Saccharomyces cerevisiae* (SC) imobilizadas em agarose (AGE), como fases ligantes, e a própria AGE como fase difusiva em amostras de águas naturais, via ICP OES;

Capítulo II: Determinação dos isótopos: ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb em baixa resolução (LR), ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu em média resolução (MR) e ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se em alta resolução (HR), em amostras de água envasada de diferentes países, via SF-ICP-MS.

Assim, no Capítulo I são apresentados introdução, objetivos, revisão bibliográfica, material e métodos, discussão e resultados, e conclusão, referentes ao estudo realizado na UFPR, sob orientação do Prof. Dr. Marco T. Grassi. No Capítulo II, são apresentados introdução, objetivos específicos, discussão e resultados, e conclusão, referentes ao estágio de doutorado sanduíche realizado na Universidade de Ghent, na Bélgica, junto ao grupo de pesquisa A&MS (*Atomic and Mass Spectrometry*) sob orientação do Prof. Dr. Frank Vanhaecke.

CAPÍTULO I

I.1 INTRODUÇÃO

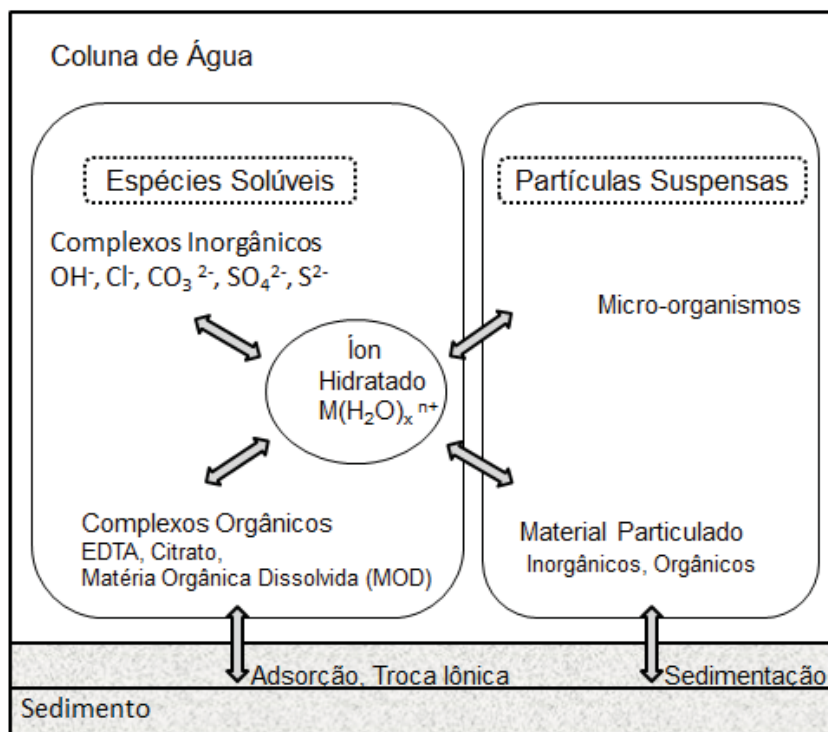
As atividades antrópicas, indistintamente, se constituem em possíveis fontes de contaminação para o ambiente, em particular para corpos aquáticos superficiais e subterrâneos. Além disso, sabe-se nos dias atuais que muitas substâncias químicas podem aportar em sistemas aquáticos tanto a partir do descarte de efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, quanto a partir das atividades agrícolas. As espécies metálicas são elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre. Porém, nos últimos anos, tem aumentado a preocupação em relação aos seus efeitos na saúde humana, associados à exposição de longo prazo e ao crescimento exponencial de fontes de contaminação. Dentre os possíveis contaminantes, as espécies metálicas representam uma classe relevante em águas naturais, sendo importantes na função biológica de muitos organismos. No entanto, algumas espécies são consideradas efetivamente tóxicas quando presentes em concentrações elevadas (Bradl, 2002; He, Yang, & Stoffella, 2005; TEMPLETON et al., 2000). A água e a atmosfera estão vinculadas à dispersão de substâncias contaminantes e, inevitavelmente, levarão à sua diluição; porém, o ambiente não é estático, e o efeito depende da concentração dessas substâncias (Tchounwou, Yedjou, Patlolla, & Sutton, 2012).

Estudos envolvendo elementos traço e ultratraço em águas naturais são utilizados para avaliações de riscos e benefícios à saúde de seres vivos. Contudo, a concentração total de espécies metálicas não fornece informações suficientes para analisar o real impacto a elas associado. Assim, a especiação de metais em águas naturais, como em outras matrizes, representa um subsídio relevante na previsão do comportamento geoquímico e da biodisponibilidade de espécies metálicas e metalóides (SCHEFFER, SODRÉ, & GRASSI, 2007). Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), especiação elementar é a análise que permite determinar a distribuição das espécies químicas de um elemento em uma amostra. Considera-se espécie química a forma específica de um elemento, definido como composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação,

e/ou estrutura complexante ou molecular (TEMPLETON et al., 2000). O conhecimento da especiação química é de vital importância na avaliação da toxicologia humana e na ecotoxicologia de espécies metálicas, tornando-se uma questão de saúde pública (MOZETO & JARDIM, 2002).

Define-se o termo *análise de especiação* como a avaliação da distribuição das várias formas ou espécies - ou seja, é a análise da forma na qual a espécie está presente em uma dada matriz. A análise de especiação pode ser classificada de duas maneiras: análise de especiação física e análise de especiação química. A análise de especiação física distingue o metal entre as frações dissolvida, coloidal e particulada. A análise de especiação química avalia a distribuição das espécies químicas em solução - considerando os metais complexados ou não-complexados - e a distinção entre diferentes estados de oxidação. O estudo da análise de especiação fornece informações importantes do ponto de vista ecotoxicológico, pois permite avaliar a toxicidade em ambientes aquáticos, isto é, onde seja considerada biodisponível (Twiss et al., 2000, 2001). As espécies metálicas estão presentes em diferentes formas físico-químicas no ambiente, de maneira que sua distribuição é influenciada por fatores como pH, potencial redox, tipos e concentrações de ligantes orgânicos e inorgânicos. O comportamento de cada elemento depende das suas próprias características, da concentração encontrada no ambiente aquático e da composição química da coluna de água. (SCHEFFER et al., 2007). O efeito ecotoxicológico das espécies metálicas em sistemas aquáticos é frequentemente relacionado à concentração total. Porém, os elementos presentes nos sistemas aquáticos estão em diferentes formas ou espécies, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada). Assim, devido à relevância da partição de elementos traço entre as fases dissolvida e particulada, a toxicidade não deve ser baseada somente na fração total presente no meio (Melo et al., 2012). Os elementos traço podem estar presentes no sedimento e na coluna de água – nesta, encontrados tanto na fração dissolvida quanto na particulada. A diferenciação entre estas frações é meramente operacional, levando-se em consideração a filtração por membranas de 0,45 µm de porosidade. A fração que passa através da membrana de 0,45 µm é definida como dissolvida, e a fração coletada pela membrana é definida como particulada (TEMPLETON et al., 2000). A Figura 1 representa o comportamento genérico das espécies na coluna de água.

FIGURA 1 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO COMPORTAMENTO GENÉRICO DA ESPECIAÇÃO DE METAIS NA COLUNA DE ÁGUA (ADAPTADO DE TWISS et al., 2001).



A especiação de elementos traço e ultratraço é um desafio analítico, sendo geralmente necessário o emprego de técnicas hifenadas, como a cromatografia em fase gasosa ou em fase líquida. Normalmente, as determinações analíticas via ICP OES e ICP-MS geram informações sobre a concentração total do elemento. Os procedimentos para a especiação química elementar geralmente consistem em acoplar sistemas, os quais promovem a separação entre as espécies antes da detecção. As técnicas de separação fundamentam-se nas diferentes propriedades das espécies químicas, tais como tamanho, afinidade, carga e hidrofobicidade (CARUSO, KLAUE, MICHALKE, & ROCKE, 2003). Esses acoplamentos têm a desvantagem de envolverem várias etapas, tais como separação, extração, *clean up*, derivatização, preconcentração, tornando as análises demoradas e de custo elevado.

Alguns programas computacionais de livre acesso – como o CHEAQS Pro (Chemical Equilibria in Aquatic Systems)(VERWEIJ, 2013) – que realizam cálculos de especiação química rapidamente, baseados em cálculos de equilíbrio químico, também vêm sendo utilizados como ferramentas úteis nos estudos de especiação.

No entanto, estão condicionados ao conhecimento da composição da amostra, da concentração de íons metálicos e de todas as constantes de equilíbrio que ocorrem em um dado sistema (V. E. DOS ANJOS, ABATE, & GRASSI, 2010).

Uma ferramenta analítica que se tornou relevante para especiação é a técnica de *Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração* (Diffusive Gradients in Thin Films - DGT), pois permite a discriminação das espécies químicas *in situ*, assim como permite a determinação das espécies orgânicas e inorgânicas em condições controladas em laboratório. A técnica DGT oferece as seguintes vantagens:

- Não acopla o sistema de separação antes da detecção nos métodos instrumentais, substituindo processos morosos e complexos;
- Minimiza as variações da especiação na etapa de amostragem e armazenamento;
- Determina simultaneamente diferentes espécies metálicas.

Além disso, o conhecimento da distribuição de espécies metálicas em várias formas físico-químicas, em sistemas aquáticos naturais, é importante para as previsões de sua biodisponibilidade e do impacto ambiental. Determinar a especiação de espécies orgânicas e inorgânicas, em tais sistemas, é uma tarefa complicada, devido à presença de ligantes naturais com ampla gama de propriedades complexantes, como as substâncias húmicas. Assim, a aplicação do DGT *in situ* permite resultados fidedignos da biodisponibilidade das espécies de interesse em águas naturais (Buck, Ross, Russell Flegal, & Bruland, 2007; Sander, Buck, & Wells, 2015; Whitby & van den Berg, 2015).

I.2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O Capítulo I tem como objetivo geral determinar espécies lábeis em águas naturais, com ênfase nas espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , pelo uso do dispositivo DGT modificado, via ICP OES. Este objetivo geral está vinculado aos seguintes objetivos específicos:

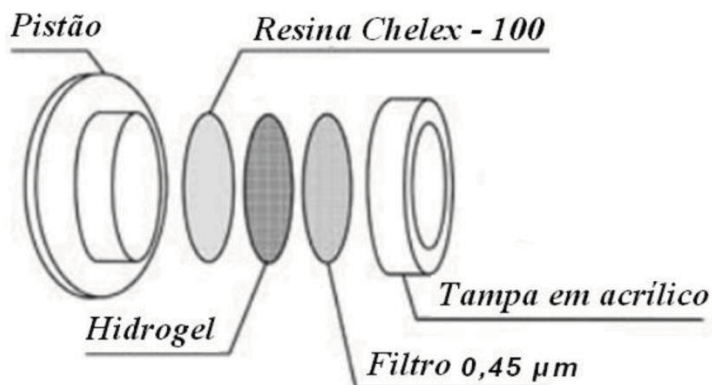
- Desenvolver dispositivos DGT, utilizando a montmorilonita (MTK10) ou a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SC), imobilizadas em agarose (AGE), como fase ligante, e AGE como fase difusiva - denominados DGT-MTK10 e DGT-SC, respectivamente;
- Determinar os coeficientes de difusão aparente (D) dos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC;
- Avaliar, em sistema modelo, a sorção, os efeitos de pH, força iônica e interferentes das espécies metálicas de interesse (Ba^{2+} e Sr^{2+}) nas fases ligantes, com determinação via ICP OES;
- Aplicar os dispositivos DGTs propostos em águas naturais.

I.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.3.1 ESPECIAÇÃO EMPREGANDO DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO

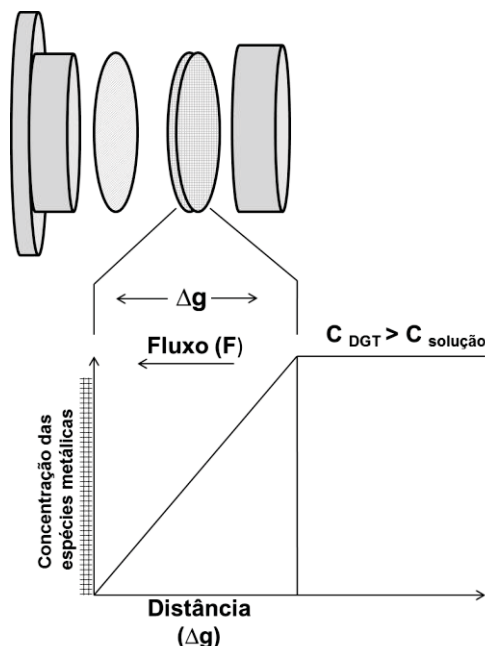
O dispositivo DGT foi desenvolvido por Davison e Zhang (Davison & Zhang, 1994), baseado na Primeira Lei de Difusão de Fick. Ele permite a determinação de íons metálicos livres e/ou espécies cineticamente lábeis presentes em ambientes aquáticos, solos e sedimentos. O dispositivo DGT é um amostrador passivo, composto por uma peça de acrílico em forma de pistão, sobre a qual é colocado um disco de hidrogel (fase ligante) comercialmente conhecido como resina Chelex-100. Este disco é sobreposto por outro disco de gel (fase difusiva) de poliacrilamida (hidrogel), e então por uma membrana de nitrato de celulose (diâmetro de poros de 0,45 μm), para evitar a saturação da fase difusiva por materiais particulados em suspensão. Esse sistema de géis e membrana é fechado por uma tampa de acrílico, com um orifício. Os íons metálicos, fosfatos, sulfetos e radionuclídeos existentes na amostra permearão pelo dispositivo, através do disco de gel, para serem adsorvidos pela resina Chelex-100. A Figura 2 é um esquema representativo do dispositivo de DGT. O acúmulo de espécies metálicas na fase ligante do DGT depende do fluxo resultante da difusão e da cinética entre espécies metálicas e várias espécies do meio. Assim, quando a dissociação de um complexo é mais rápida que sua difusão, este complexo é denominado lábil (Uribe, Puy, Cecília, & Galceran, 2013). A labilidade de uma espécie metálica é expressa pela relação entre ligante, cujos complexos podem dissociar-se na fase difusiva e, conseqüentemente, contribuem para o acúmulo da espécie metálica na fase ligante (Puy et al., 2012).

FIGURA 2 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL
(ADAPTADO DE (Kersanach, Andrade, Hang, Milani, & Niencheskia, 2009))



Durante a imersão do dispositivo, os íons metálicos se difundem, de maneira controlada, através da fase difusiva (hidrogel) em direção à fase ligante (resina Chelex-100), estabelecendo um gradiente de concentração no interior do dispositivo. Após um tempo pré-determinado de imersão, o dispositivo é recolhido, aberto, e a quantidade total de íons metálicos acumulados na fase ligante é recuperada por dessorção, adicionando-se um volume de ácido nítrico concentrado. Na sequência, os analitos são determinados por uma técnica analítica apropriada. E, aplicando a Primeira Lei de difusão de Fick, são calculadas as concentrações das espécies lábeis no sistema. Como demonstra a Figura 3, após imersão do dispositivo, ocorre um gradiente de concentração entre a fase ligante do dispositivo (C_{DGT}) e a solução em que está imerso ($C_{solução}$). Isso gera um fluxo (F) das espécies lábeis do metal, que se propagam através da camada difusiva (Δg) e são acumuladas na fase ligante (Resina Chelex-100) (Zhang, Davison, Sciences, & La, 2000).

FIGURA 3 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL EM SOLUÇÃO AQUOSA (ADAPTADO DE ZHANG E DAVISON, 1994, 1995).



A concentração da espécie metálica, acumulada durante um tempo (t), pode ser determinada eluindo as espécies em meio ácido para extração dos analitos e, posteriormente, aplicando a Equação 1, com o auxílio de técnicas de espectroscopia de absorção ou emissão atômicas (Zhang & Davison, 1995):

$$M_e = (C_e V_t) f_e^{-1} \quad \text{Eq. 1}$$

No qual M_e é a massa das espécies retida na fase ligante; C_e é a concentração do analito eluído da resina; e V_t é o volume total (volume da área do disco + volume HNO_3 concentrado + volume H_2O ultrapura). Sabendo-se o valor da massa do analito nas soluções do eluído e de imersão, calcula-se o fator de eluição (f_e) da espécie na matriz. O fator para a resina Chelex-100, segundo a literatura (Zhang & Davison, 1995), é de 0,8, representando que, em média, cerca de 80 % das espécies acumuladas são recuperadas. A quantidade de matéria da espécie metálica, acumulada na resina Chelex-100, refere-se ao fluxo (F) das espécies lábeis que difundiram no hidrogel. Esse fluxo pode ser calculado pela Equação 2:

$$F = (D C) (\Delta g)^{-1} \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo

F: o fluxo das espécies metálicas, em $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

D: o coeficiente de difusão das espécies metálicas em solução aquosa, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

Δg : a espessura da camada de difusão, em cm.

O fluxo também pode ser definido com base na massa (M) das espécies que atravessam a área (A) do gel difusivo, durante um período de tempo (t). Logo:

$$F = M (A t)^{-1} \quad \text{Eq. 3}$$

Combinando-se as Equações 2 e 3, calcula-se a concentração do analito na solução de trabalho (Gimpel, Zhang, & Edwards, 2003):

$$C_{\text{lável}} = ((M \Delta g) (D A t)^{-1}) \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo

C lábil: a concentração das espécies metálicas lábeis na solução aquosa, em mol cm^{-3} .

M: a massa do metal na fase ligante, em mol.

Δg : a espessura da camada de difusão, em cm.

D: o coeficiente de difusão das espécies metálicas em solução aquosa, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

A: a área superficial de difusão, em cm^2 .

t: o tempo da difusão (aplicação), em s.

A técnica DGT fornece uma excelente sensibilidade, devido à sua propriedade de pré-concentração. No entanto, sua eficiência pode ser prejudicada pela formação de uma camada de organismos vivos, denominado de biofilmes, como consequência de longos períodos de imersão e das características do sistema (Davison & Zhang, 1994; Mason, Hamon, Nolan, Zhang, & Davison, 2005). A principal vantagem da técnica DGT é a sua capacidade de discriminação das espécies *in situ*. Assim, ela fornece a concentração média temporal da espécie metálica no sistema aquoso, e não somente no momento da coleta, permitindo que apenas a quantificação seja realizada no laboratório, sob condições controladas. A amostragem *in situ* fornece resultados sem alterar nem a amostra coletada nem o ambiente amostrado. Outros atrativos da técnica são: a simplicidade da aplicação, sua característica

multielementar, a capacidade de fornecer concentrações integradas no tempo (interessante para realização de um monitoramento ambiental), a elevada resolução espacial e a pré-concentração de até 300 vezes, permitindo determinar as espécies em baixíssimos níveis de concentração (Zhang et al., 2000)

No dispositivo DGT desenvolvido por Zhang e Davison, a resina Chelex-100 possui alta capacidade de troca iônica. As vantagens de se utilizar esse material são a alta capacidade de acumular metais simultaneamente e a fácil eluição dos metais acumulados, usando uma solução ácida (Zhang & Davison, 1995). No entanto, estudos através de um modelo teórico concluíram que a espessura entre as fases difusiva (poliacrilamida) e ligante (Chelex-100) influenciam na labilidade de algumas espécies metálicas. No caso de espessuras grossas, pode ocorrer a dissociação de alguns complexos e, assim, alterar o grau de labilidade. O mesmo não ocorre em espessuras finas (Jiménez-Piedrahita et al., 2015; Mongin et al., 2011). Garmo e colaboradores testaram o desempenho da resina Chelex-100 em 55 elementos, e os resultados revelaram que a seletividade da fase ligante é dependente do pH. Embora o desempenho do DGT convencional tenha sido estudado no intervalo de pH 5,0 – 13, nesse estudo concluiu-se que a aplicação desta resina em pH 4,7 – 5,9 resultou em um decréscimo na concentração dos analitos na fase ligante em pH 4,7. Essa redução pode ser devida ao aumento da competição do H^+ com os analitos na fase ligante (Garmo et al., 2003). Panther e colaboradores avaliaram as espécies de alumínio (Al), dissolvidas em água doce e água marinha, aplicando a resina Chelex-100 ou Metsorb (fase ligante à base de dióxido de titânio). Os resultados da massa acumulada *versus* tempo, no dispositivo Metsorb-DGT, foram independentes do intervalo de pH (5,0 – 8,5) e da força iônica ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,700 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). No dispositivo convencional com fase ligante Chelex-100, os resultados foram independentes da força iônica para o pH 5,0. No entanto, para o pH 8,4 com força iônica crescente, houve redução de ~67% na retenção de massa acumulada do analito (Panther, Bennett, Teasdale, Welsh, & Zhao, 2012). Dessa forma, torna-se interessante buscar alternativas, visando substituir a resina Chelex-100 por um material com alta capacidade de troca iônica, que apresente um custo mais acessível e que seja de fácil acesso. Uma alternativa são os trocadores iônicos naturais que apresentam baixo custo e alta disponibilidade, como, por exemplo, os aluminossilicatos. Os principais componentes do grupo dos aluminossilicatos são os argilominerais e as zeólitas (Aguiar & Novaes, 2002).

A montmorilonita (MTK10) e a vermiculita (VM) são argilominerais que apresentam excelentes propriedades de adsorção para uma gama de elementos (As^{5+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , V^{5+} e Zn^{2+}), em condições semelhantes às encontradas na água do mar e água doce (Vanessa E. dos Anjos, Rohwedder, Cadore, Abate, & Grassi, 2014). A MTK10 também foi avaliada no processo de sorção e de dessorção das espécies iônicas de cromo, visando a pré-concentração analítica do Cr^{3+} e a especiação entre as formas de Cr^{3+} e Cr^{6+} - em decorrência dos elevados percentuais de sorção de Cr^{3+} do meio aquoso e da permanência de praticamente todo o Cr^{6+} em solução. Como resultado, concluiu-se que a MTK10 é viável para especiação entre as duas espécies estudadas, em técnicas analíticas que requerem a separação prévia das espécies - como a espectrometria de absorção ou emissão atômica (FROIS, GRASSI, FERNANDES, BARRETO, & ABATE, 2011). A MTK10 foi utilizada como fase ligante alternativa, sendo aplicada em dispositivos (DGT-MTK10) nas espécies de Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , em condições similares às encontradas em água doce. Os resultados obtidos com os dispositivos DGT convencionais e modificados não apresentaram diferenças estatisticamente significativas, com 95 % de confiança. Assim, concluiu-se que os dispositivos de DGT-MTK10 foram satisfatórios na determinação das espécies metálicas estudadas (VANESSA E. DOS ANJOS, ABATE, & GRASSI, 2011), tanto que este processo de modificação do dispositivo DGT, a partir do uso de argilominerais, foi patenteado pelo GQA (UFPR & Grassi, 2011).

Na literatura, são reportados alguns estudos com modificações do dispositivo DGT convencional. Mason e colaboradores desenvolveram um novo gel para fase ligante, contendo uma mistura de ferridrita e resina Chelex-100. O dispositivo foi aplicado no solo, e o objetivo foi avaliar, simultaneamente, cátions e ânions em um único teste. Os resultados foram semelhantes ao uso individual da ferridrita ou da Chelex-100 (Mason et al., 2005).

Divis e colaboradores fizeram modificações no dispositivo DGT para analisar espécies de mercúrio. A resina Chelex-100 foi substituída pela resina Spheron-Thiol, pois os grupos complexantes do ácido iminodiacético da resina Chelex-100 têm afinidade somente pelo mercúrio lábel em complexos menos estáveis. Já o grupo tiol, da resina Spheron-Thiol, tem afinidade até mesmo com o mercúrio ligado em complexos estáveis. Nesse estudo, o hidrogel de poliacrilamida (fase difusiva

convencional) também foi substituído, por não ser considerado um meio difusivo adequado para determinação de mercúrio (Hg^{2+} e CH_3Hg) - uma vez que forma ligações de mercúrio nos grupos amino da poliacrilamida. Desse modo, a partir de alguns testes, foi utilizado o gel de agarose (AGE) como fase difusiva, obtendo-se resultados satisfatórios. A concentração mensurada no DGT, via espectroscopia de absorção atômica, foi ligeiramente próxima à concentração total. Assim, somente uma pequena porcentagem do mercúrio foi complexado com o carbono orgânico dissolvido (CH_3Hg) (Divis et al., 2009).

Colaço e colaboradores comprovaram a eficiência do dispositivo DGT usando a membrana P81, como fase ligante, e gel de AGE, na fase difusiva. Para determinação de Hg^{2+} em água de rio, as condições estudadas foram na faixa de pH 3,5 – 8,5 e com força iônica 0,5 – 100 mmol L⁻¹ (Camila Destro Colaço et al., 2014). Chostak e colaboradores aplicaram montmorilonita (MTK10), imobilizada em AGE, na fase ligante, e gel de AGE como fase difusiva, em determinações das espécies metálicas Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} via ICP OES. Os resultados de sorção e dessorção, obtidos nesse estudo, contribuíram para determinar o fator de eluição (*fe*) da matriz, águas naturais, além de comprovar a eficiência da fase difusiva AGE e do dispositivo modificado, evidenciado pela primeira lei de difusão de Fick. Assim, esse dispositivo DGT-MTK10, imobilizado em AGE, é uma alternativa viável ao dispositivo DGT comercial para os analitos estudados (Cristiano L Chostak, Campos, Simone, Abate, & Grassi, 2015). Além disso, Menegário e colaboradores descreveram a utilização da *Saccharomyces cerevisiae*, imobilizada em agarose, como um gel alternativo para fase ligante, no dispositivo DGT. A *Saccharomyces cerevisiae* é um material de baixo custo, facilmente obtido na forma desidratada, que apresenta alta capacidade de sorção e não é um micro-organismo patogênico (Menegário, Tonello, & Durrant, 2010).

1.3.2 BIOSSORVENTES E A *Saccharomyces cerevisiae*

A bio sorção é definida como a remoção de espécies metálicas (ou metaloides), compostos e partículas das soluções, por meio de material biológico. O termo *bio sorvente* abrange toda a biomassa, seja ela ativa (com atividade metabólica) ou inativa (sem atividade metabólica). A bio sorção é um processo

alternativo que faz uso de materiais naturais de origem biológica, tais como bactérias, fungos, resíduos agrícolas, bagaço de cana, capim, resíduos de processamento de alimentos, plantas aquáticas, algas e uma série de outros materiais (GADD, 1993).

A biossorção é descrita na literatura como um processo eficiente e seletivo, que pode ser aplicado numa ampla faixa de pH (3 - 9) e temperatura (4 – 90°C), na medida em que o equilíbrio, tanto para adsorção quanto para a dessorção, é atingido rapidamente (Michalak, Chojnacka, & Witek-Krowiak, 2013). No processo de biossorção de íons metálicos, ocorre uma série de mecanismos físico-químicos, como a adsorção, a troca iônica, a complexação e a precipitação. Esses mecanismos podem acontecer isoladamente ou combinados, imobilizando uma ou mais espécies metálicas na biomassa (Sud, Mahajan, & Kaur, 2008). Um ponto importante é que os grupos funcionais (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres) sejam identificados, visto que são responsáveis pela interação metal-sorvente. Esses grupos tendem a doar elétrons para os cátions metálicos, formando, assim, a ligação entre o íon metálico e o biossorvente.

As espécies metálicas ocorrem amplamente no processo de biossorção inativo, sendo, nesse caso, os íons não adsorvidos à superfície das células. Isso se deve às interações entre as paredes celulares da biomassa microbiana, compostas principalmente de polissacarídeos, proteínas e lipídios. Assim, possuem ligações de grupos funcionais em abundância, tais como carboxila, hidroxila, amina, tióis, etc. Esse tipo de biossorção independe do metabolismo da célula, sendo considerado relativamente rápido e possivelmente reversível (Mustapha & Halimoon, 2015). No processo nomeado ativo, os íons metálicos penetram na membrana celular, devido às atividades metabólicas (Wang & Chen, 2006).

Entre os biossorventes mais promissores, a *Saccharomyces cerevisiae* tem recebido atenção cada vez maior, por sua singular eficácia na retenção e pela capacidade de ligação com uma vasta gama de espécies metálicas. Sendo encontrada facilmente e em grandes quantidades (na forma desidratada), é muito utilizada industrialmente na produção de biomassa, etanol, alimentos, proteínas recombinantes, vacinas, entre outros produtos, e seu sequenciamento genético é conhecido (Wang & Chen, 2006). Além disso, na literatura, já foram comprovados os potenciais da *Saccharomyces cerevisiae* - tais como pré-concentração, especiação, seletividade e precisão - para Fe^{3+} e Ni^{2+} (Bag, Lale, & Rehber Türker, 1998), Cu^{2+} ,

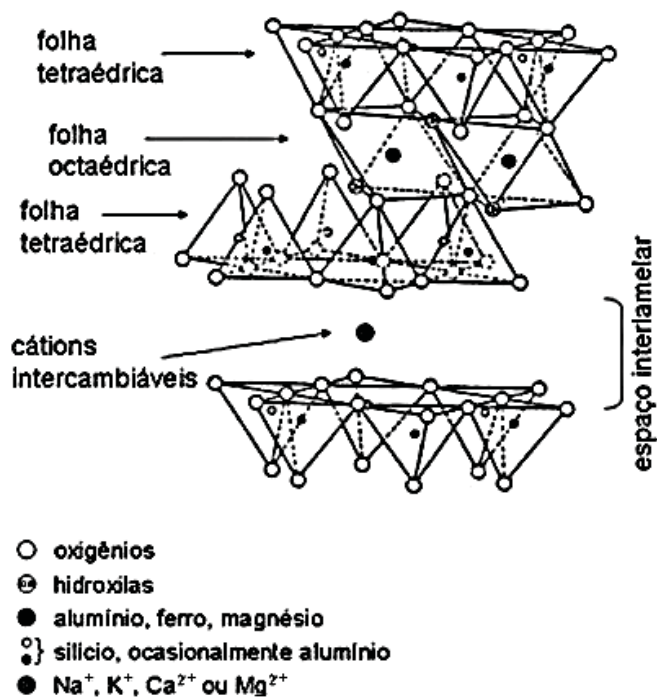
Zn^{2+} e Cd^{2+} (Bağ, Lale, & Rehber Türker, 1999), La^{3+} , Ce^{3+} e Nd^{3+} (Maquieira, Elmahadi, & Puchades, 1996) e Cd^{2+} (Biscaro & Menegário, 2007).

Para determinar quais espécies metálicas têm alta afinidade com a *Saccharomyces cerevisiae*, é necessário comparar a bio sorção em diferentes sistemas modelos. A capacidade de bio sorção é influenciada por muitos fatores, entre eles, as propriedades das espécies metálicas (raio do íon, valência), a composição do meio e as suas propriedades - pH, temperatura, tempo de contato, concentração da espécie metálica e da biomassa (BALBASI, TOSUN, AKCELIK, & ERGUN, 2011; Chojnacka, 2010). Majoritariamente, a *Saccharomyces cerevisiae* é seletiva. Porém, em algumas condições, pode ser competitiva. No entanto, a literatura disponível sobre a sorção competitiva ainda é muito limitada (Wang & Chen, 2006).

I.3.3 ARGILOMINERAIS E A MONTMORILONITA-K10

Argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina, apresentam plasticidade quando hidratados e podem ser constituídas de diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos, entre outros. O termo *argilominerais* é designado especificamente para os filossilicatos, que são hidrofílicos e atribuem a propriedade de plasticidade às argilas (SANTOS, 1992). Os argilominerais são formados por lamelas cristalinas, sendo cada lamela composta pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes grupos de argilominerais são definidos de acordo com o modo com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas do tipo 1:1 - composto por uma folha tetraédrica, ligada a uma folha octaédrica - e as lamelas do tipo 2:1 – composto por uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, conforme Figura 4 (Velde, 1992). No âmbito geral, o argilomineral caulinita é o mais comum e abundante, e tem lamelas do tipo 1:1. Porém, entre os argilominerais com lamelas do tipo 2:1, a montmorilonita se destaca como a mais abundante e tecnologicamente relevante (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

FIGURA 4 - ESTRUTURA GERAL DO ARGILOMINERAL DO TIPO ESMECTITA
(ADAPTADO DE GRIM, 1953).



A capacidade de troca catiônica (CTC) do argilomineral depende da concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, da dimensão, da natureza e de seu potencial de hidratação. Isso porque os cátions são trocados internamente com distintas energias, podendo não estar ligados pela mesma força ao retículo cristalino nos diferentes tipos de lamelas dos argilominerais. A elevada área específica dos argilominerais promove os fenômenos de troca entre os íons e o potencial de expansão das camadas basais, característicos dos argilominerais com lamelas do tipo 2:1, com distância basal (espaço interlamelar) de 10 a 20 Å (argilominerais com lamelas do tipo 1:1, distância basal 7.2 Å, não expansivo). O aumento do volume interplanar basal causa as reações físico-químicas de troca iônica e, assim, ocorrem alterações nas propriedades de CTC e de hidratação (Grim, 1953; Gupta & Bhattacharyya, 2006).

Os argilominerais com lamelas do tipo 2:1 que têm apresentado os melhores resultados na sorção de metais são as esmectitas, especialmente a montmorilonita e a vermiculita. A montmorilonita, com elevada CTC, fácil acessibilidade, baixo custo e

interação com diversos íons metálicos, é um material sorvente atrativo (Frois, Grassi, de Campos, & Abate, 2012).

É importante ressaltar que a montmorilonita K10 é um material comercial, obtido a partir da montmorilonita natural, via tratamento ácido em temperatura elevada. Como consequência da ativação ácida, a estrutura natural é destruída, passando a apresentar maior porosidade e área superficial quando comparada com o argilomineral natural (Varadwaj, Rana, & Parida, 2013; Villegas, Espírito Santo Jr., Mattos, Aguiar, & Guarino, 2005; Younssi et al., 2012). Contudo, a ativação ácida da montmorilonita promove um aumento na atividade catalítica, com obtenção de alta acidez superficial. Portanto, a montmorilonita K10 é obtida a partir de um tratamento com ácido sulfúrico (Kawi & Yao, 1999).

A adsorção é definida como o acúmulo de uma espécie química em uma interface, e esse processo pode ser químico ou físico. A adsorção química consiste na interação entre uma espécie química (adsorbato) e uma superfície adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O adsorbato é fixado fortemente à superfície do adsorvente pelos grupos funcionais (principalmente OH^-) formando ligações químicas fortes fora da esfera de hidratação (Jenne, 1998). A adsorção específica que forma ligações químicas de alta energia entre os grupos funcionais da superfície adsorvente e o adsorbato, caracterizando um processo pouco reversível, é nomeada de esfera interna (do inglês: *inner sphere*).

Na adsorção física, ocorrem deposições de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente, mantendo-se por forças eletrostáticas. É denominada uma adsorção não-específica, caracterizada por reações rápidas e reversíveis, pois é formada pela interação do adsorbato (íon) na superfície sólida, dotada de uma carga elétrica superficial contrária ao íon. Esse processo é conhecido por complexo de esfera externa (do inglês: *outer sphere*) (Ford, Scheinost, & Sparks, 2001).

A adsorção na montmorilonita pode ocorrer por ambos os processos: esfera interna ou esfera externa. No entanto, o processo de sorção depende de alguns parâmetros, incluindo as propriedades da solução aquosa como pH, força iônica e concentração das espécies metálicas e dos complexos ligantes. Além disso, algumas características da fase de sorção também são relevantes - entre elas, a composição, a área superficial, os sítios de sorção, a densidade, a carga de superfície e a temperatura (Akçay, 1998).

I.3.4 FASE DIFUSIVA E POROSIDADE

A fase difusiva mais utilizada no DGT é composta de poliacrilamida, que atua como uma peneira seletiva devido à porosidade. A proporção dos reagentes e da temperatura define o tamanho do poro do gel. Desse modo, alterando o tamanho do poro ou aumentando a espessura da fase difusiva, pode-se restringir o transporte das espécies orgânicas e inorgânicas. Logo, a espessura da camada difusiva é inversamente proporcional à difusão (Mongin et al., 2011).

Os géis de menor porosidade, como, por exemplo, o gel de poliacrilamida, são denominados restritivos (porosidade > 5 nm), usados no DGT convencional. O gel de agarose, por sua vez, é denominado poro aberto (porosidade < 20 nm). Esse material é, de modo geral, considerado inerte, pois nele não ocorre pré-concentração e não há seletividade de compostos. No entanto, a difusão no dispositivo DGT é influenciada pela porosidade da fase difusiva e, consequentemente, pela composição dos géis. Assim, essa fase permite discriminar analitos de acordo com a labilidade e o tamanho. Para determinar espécies inorgânicas e orgânicas separadamente, é necessário, portanto, o uso de géis de diferentes porosidades na fase difusiva. Espécies pequenas (inorgânicas) difundem em géis de porosidade restritiva e poro aberto; porém, complexos maiores (orgânicos), ácidos fúlvicos (AF) e húmicos (AH) difundem mais lentamente quando a fase difusiva é restritiva (SIGG et al., 2005; Zhang et al., 2000; Zhang & Davison, 1999).

I.3.5 METAIS: BÁRIO E ESTRÔNCIO

I.3.5.1 BÁRIO

O bário (Ba) é um metal alcalino terroso, quinto elemento do Grupo 2 da tabela periódica, com massa atômica 137,34u e número atômico 56. Classificado como a 132ª substância de maior potencial de risco significativo à saúde humana, devido aos seus efeitos tóxicos, o Ba não é um elemento essencial. Porém, é encontrado em águas naturais, normalmente em concentrações na faixa de 0,0007 a 0,9 mg L⁻¹.

Em águas envasadas para consumo humano, o Ba é normalmente encontrado na faixa de 30 a 302 $\mu\text{g L}^{-1}$. Contudo, para esse tipo de água, há níveis de segurança estabelecidos (MRL – *Minimal Risk Level*), sendo classificado como exposição crônica a quantidade de 0,2 mg de bário/kg/dia, via oral, num período maior ou igual a 1 ano (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). A toxicidade depende da solubilidade, e o bário disponível na forma dissolvida (Ba^{2+}) é facilmente absorvido via trato gastrointestinal, acumulando-se principalmente nos ossos. Por outro lado, o BaSO_4 , utilizado na medicina como contraste em exames radiológicos, é insolúvel, não sendo absorvido pelo organismo (Oskarsson, 2015).

Em baixa dosagem, Ba^{2+} é um estimulante muscular. Porém, em altas dosagens, afeta o sistema nervoso, provocando irregularidades cardíacas, tremores, fraquezas, ansiedade, hipertensão arterial e fadiga. Em um recente estudo, foi aplicado em água para o consumo de ratos, divididos em dois grupos, as dosagens de 0,14 e 1,4 mg/kg/dia de cloreto e carbonato de bário – ou seja, respectivamente, 1 e 10 vezes acima do limite recomendado de bário (igual a 0,7 mg L^{-1}) na água potável para consumo humano (WHO, 2011, 1996). Em ambos os grupos, após 14 dias de estudo, houve perda auditiva severa e degeneração de neurônios (Ohgami et al., 2012). No Brasil, em meados de 2003, mais de 20 pessoas morreram após ingerir o produto Celobar®, utilizado para fins de contraste em exames radiológicos. O produto deveria conter apenas sulfato de bário, pouquíssimo solúvel em água. Mas, nesse lote de Celobar®, para cada três ions de bário na forma de sulfato de bário, havia um íon bário na forma de carbonato de bário, solúvel em água - sendo, assim, absorvido pelo organismo (Tubino & Simoni, 2007).

Essa espécie metálica entra no ciclo hidrológico pelo intemperismo, na forma do íon Ba^{2+} . Contudo, condições de capacidade de troca catiônica, pH e presença de sulfato, carbonatos, argilominerais e óxidos de metais conduzem à partição do bário e seus compostos no ambiente (Crespi, 2013). Minérios de bário são explorados por várias aplicações industriais. Na indústria de petróleo e gás natural, é empregado como agente selador na lama de perfuração. Também é relevante nas indústrias siderúrgicas, química, de papel, de borracha, de plásticos e defensivos agrícolas (Oskarsson, 2015).

A Organização Mundial da Saúde publicou, em 2006, o limite igual a 0,7 mg L^{-1} para o bário em água potável (WHO, 2006). Esse limite foi adotado pelo Ministério da

Saúde através da Portaria 2.914, que normatiza a vigilância da qualidade da água para consumo humano (MS, 2011).

I.3.5.2 ESTRÔNCIO

O estrôncio (Sr) é um metal alcalino terroso, de massa atômica 87,62u e valência +2. No ambiente, são encontrados quatro isótopos (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr) que não são radioativos. Entre os radioativos, o mais comum é o ^{90}Sr , formado em reatores nucleares ou durante a explosão de armas nucleares. Apenas o ^{90}Sr é classificado como substância que apresenta significativo potencial de risco à saúde humana, devido aos seus efeitos tóxicos, e está em 124°, com níveis de segurança estabelecidos (MRL) de 2,0 mg/Kg/dia (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Para o estrôncio inorgânico não radioativo de ocorrência natural, o RfD (Dose de Referência) recomendado é de 600 $\mu\text{g/kg/dia}$, o que representa um limite máximo de consumo de 25 mg L^{-1} na água potável (USEPA, 2007).

O estrôncio é o 15° elemento químico em abundância na crosta terrestre, onde é encontrado com valor máximo de 450 mg kg^{-1} . Na água do mar, é o elemento traço mais abundante, com valores de até 8 mg L^{-1} . Em águas naturais, é encontrado em concentrações na faixa de 0,021 mg L^{-1} a 0,375 mg L^{-1} . O trato gastrintestinal (TGI) representa a principal via do Sr^{2+} no organismo humano. Porém, utiliza o mesmo transportador que o cálcio (Ca^{2+}), competindo, assim, pelos mesmos carregadores químicos utilizados para a absorção (Cabrera, Schrooten, Broe, & Haese, 1999). O Sr^{2+} absorvido tem afinidade pelo tecido ósseo, onde se acumula na superfície mineralizada do osso. (Rocha, Lima, & Alvarez-leite, 2006). Os rins são a principal via de excreção do Sr^{2+} . No entanto, pacientes com distúrbios renais apresentam maior probabilidade de acumular o Sr^{2+} no organismo, como consequência da maior deposição deste elemento, sobretudo nos ossos. Nesse contexto, passou-se a pesquisar a influência do acúmulo do Sr^{2+} no organismo e os consequentes quadros de intoxicação. Schrooten e colaboradores sugerem que o excesso de Sr^{2+} é capaz de desenvolver osteomalácia (OM), doença de baixo remodelamento ósseo, com taxa de formação óssea reduzida (Schrooten et al., 1998). Essa doença geralmente provém de distúrbios de cálcio, fósforo e vitamina D, que costumam acometer os pacientes renais - devido ou ao acúmulo de metais originados da água e de fluídos

de diálise no organismo dos pacientes, ou a medicamentos contaminados por metais (D'Haese et al., 2000).

A deposição atmosférica e a dissolução de minerais são fontes de Sr^{2+} na água subterrânea. Há, também, as fontes de Sr^{2+} de origem antropogênica, relacionadas às emissões industriais - uso de combustíveis fósseis - e à agricultura - uso de fertilizantes (Négrel, 2006). Não há padrão de aceitação para este elemento na água para o consumo humano (Portaria 2.914).

I.3.6 A ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

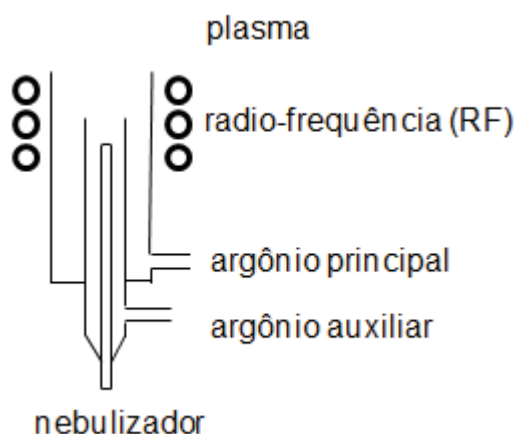
A ICP OES é uma importante técnica de análise. O plasma é fonte de alta temperatura, o que minimiza os efeitos de matriz e produz sensibilidade apropriada à maioria dos metais e alguns não-metals, em uma ampla ordem de grandeza de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$ a %). Esta técnica vem sendo aplicada em análises de diversas matrizes complexas, e tem sido largamente utilizada para análise de rotina. A técnica de ICP OES apresenta como características: elevada sensibilidade, análise multielementar simultânea, rapidez, ampla faixa dinâmica linear, elevada precisão e exatidão e baixos limites de detecção. O equipamento é constituído, basicamente, por uma bobina de radio-frequência (RF), um sistema de introdução de amostra, uma tocha, um sistema de gás argônio, um sistema óptico para aquisição do sinal analítico e um sistema computacional para o processamento do sinal analítico (MANNING & GROW, 1997).

O plasma de argônio é formado pela ação do campo magnético da bobina sobre o argônio na tocha, sendo que o topo da tocha é centrado em uma bobina de RF - um dispositivo elétrico empregado como fonte de energia do sistema. Após a ignição, o plasma é propagado indutivamente com o campo produzido na bobina de RF. A introdução de amostra é realizada através do direcionamento do aerossol até o tubo central da tocha - um dispositivo de quartzo onde se forma o plasma, conforme Figura 5. A tocha é composta por três tubos concêntricos, responsáveis pelo fluxo de gás argônio principal, nebulizador e argônio auxiliar. O fluxo principal realiza a manutenção do plasma e a proteção das paredes da tocha contra a fusão;

o fluxo nebulizador introduz a amostra no plasma; e o fluxo auxiliar direciona o aerossol da amostra para o interior do plasma (BOSS & FREDEEN, 1999).

O argônio é utilizado para a formação do plasma, um gás parcialmente ionizado onde co-existem elétrons livres e íons positivos em movimento. O plasma é macroscopicamente neutro e um bom condutor de eletricidade. Os elétrons livres são acelerados em um campo eletromagnético de radio-frequência alternada, onde ocorrem colisões entre átomos e íons que transferem energia para o gás argônio, sendo a temperatura de um plasma de argônio na faixa de 5000 a 10000K. No plasma, ocorre a evaporação do solvente da amostra e a formação de partículas sólidas, seguida da fusão, dissociação e formação de átomos e íons livres. Desse modo, o plasma é uma fonte de atomização, ionização e de excitação. O estado excitado é instável, e os átomos e íons emitem radiação que se propaga em direção ao sistema óptico. Ao acessar o sistema óptico, a radiação é separada e os múltiplos comprimentos de onda alcançam o(s) detector(es) de forma simultânea ou sequencial. A técnica de ICP OES é baseada nesses espectros de emissão para adquirir informações analíticas qualitativas e quantitativas - sendo a quantificação obtida pela comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra com a curva analítica construída previamente com concentrações conhecidas do analito (MANNING & GROW, 1997).

FIGURA 5 - ESQUEMA DA TOCHA USADO NO ICP OES ADAPTADO DE (BOSS & FREDEEN, 1999).



I.4 MATERIAL E MÉTODOS

No preparo das soluções-padrão estoque e das diluições, foi utilizada água ultrapura, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore). Os reagentes e padrões utilizados nesse estudo foram: ácido nítrico (HNO_3), 65% mm^{-1} (Carlo Erba); nitrato de sódio (NaNO_3), $\geq 99,0\%$ (Neon); e as soluções padrão das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , de concentração 1000 mg L^{-1} (G. Química). Os materiais para montagem dos dispositivos DGT foram adquiridos da empresa DGT Research Ltd., Inglaterra (Tampa e pistão/base). No preparo dos géis para os dispositivos, foram empregados: o argilomineral montmorilonita-K10 (MTK10) (Sigma Aldrich), a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SC) (Fleischmann) e a agarose (AGE) (Kasvi).

I.4.1 EQUIPAMENTOS

No presente trabalho, os equipamentos utilizados foram: mesa agitadora Agitador Standard, EVLAB 07E; agitadores magnéticos Solab SL 91; balança analítica com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$, Scientech; centrífuga 206 R – Fanen; estufa Orion – Fanen; lavadora ultrassônica Unique, USC 1800; micropipetas de 200, 1000 e $5000 \mu\text{L}$, Labmate – HTL; pHmetro Tecnozon mpA 210; TOC/TN multi N/C 2100 (Analytik Jena) com detecção por infravermelho não dispersivo de radiação focalizada (FR- NDIR); cabine de fluxo unidirecional vertical – FUV (Grupo VECO); reator fotoquímico UV LAB EL 10 (Umex). As espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} foram determinadas empregando a técnica de espectrometria de emissão óptica, com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), Thermo Scientific, modelo ICAP 6500.

I.4.2 LIMPEZA DO MATERIAL UTILIZADO

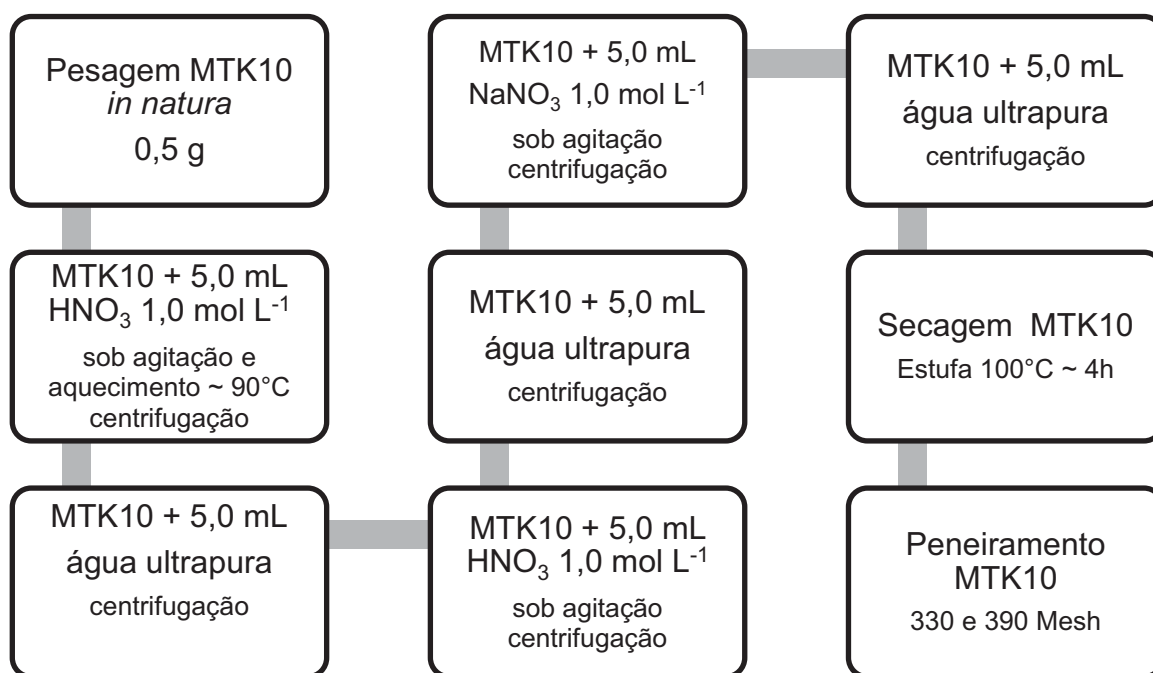
A limpeza das vidrarias e dos materiais para montagem dos dispositivos foi realizada de acordo com as seguintes etapas: (i) Lavagem com detergente comum; (ii) Duplo enxágue com água destilada; (iii) Banho com ácido nítrico 5% vv^{-1} por 24h; (iv) Enxágue com água ultrapura. As membranas mistas de ésteres de celulose

(Whatman), utilizadas no DGT, foram purificadas através de filtrações a vácuo, com 10 mL de HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), e, posteriormente, com 70 mL de água ultrapura (M. L. A. M. Campos, Bendo, & Vie, 2002; USEPA, 1996).

I.4.3 TRATAMENTO DA MONTMORILONITA

O argilomineral montmorilonita (MTK10) passou por um tratamento de descontaminação - antes do preparo dos géis utilizados nos dispositivos DGT – MTK10 – e, então, pelo processo de saturação com Na^+ , conforme fluxograma da Figura 6. Esse tratamento já foi aplicado pelo Grupo de Química Ambiental (GQA)(VANESSA E. DOS ANJOS et al., 2011).

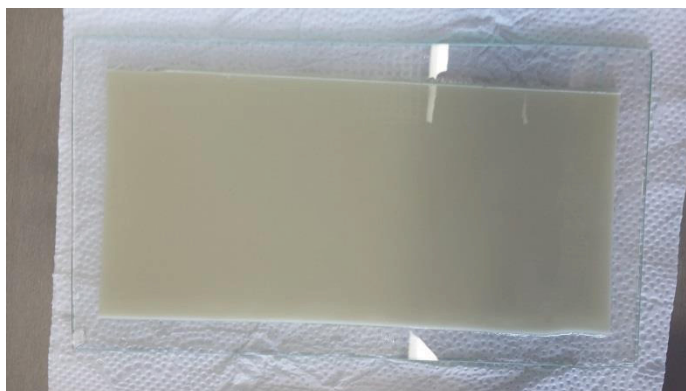
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DA DESCONTAMINAÇÃO DA MTK10.



Após a descontaminação da MTK10, foram preparados géis compostos de agarose 1,5% (mv^{-1}), MTK10 descontaminada 12% (mv^{-1}) e 20 mL de água ultrapura em ebulição. Essas proporções (mv^{-1}) foram previamente descritas por Chostak e colaboradores (Cristiano L Chostak et al., 2015). A suspensão, ainda quente, foi prensada entre duas placas de vidro pré-aquecidas e separadas por espaçadores de 1 mm. Esse procedimento de moldagem de géis foi descrito por Menegário e colaboradores (C. D Colaço, Yabuki, Alcântara, & Menegário, 2012; Menegário et al.,

2010), conforme Figura 7. Na sequência, o gel foi umidificado com água ultrapura, e os discos foram cortados e armazenados em NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em temperatura de 4°C .

FIGURA 7 - MOLDE DE PREPARO DOS GÉIS FORMADO POR DUAS PLACAS DE VIDRO.



I.4.4 GEL DIFUSIVO DE AGAROSE (AGE)

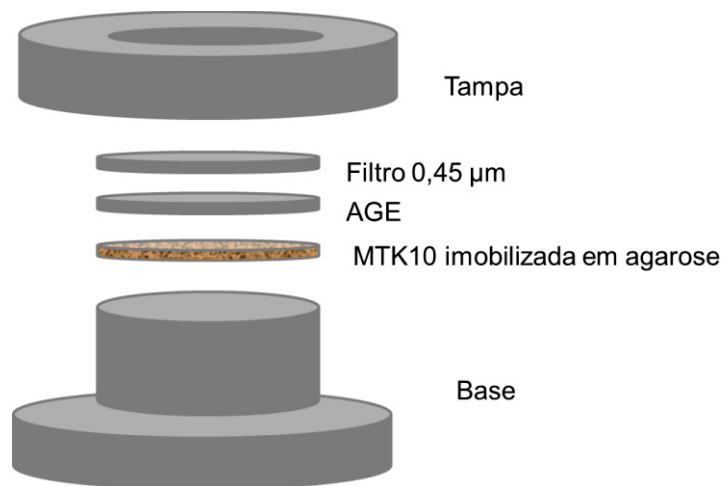
Os géis de agarose (AGE) utilizados na fase difusiva foram preparados com agarose 1,5 % (mv^{-1}), dissolvida em 20 mL de água ultrapura quente ($\sim 80^\circ\text{C}$). A mistura resultante foi agitada até dissolução e, ainda quente, foi prensada entre duas placas de vidro pré-aquecidas e separadas por espaçadores de 1mm. Na sequência, o gel foi umidificado com água ultrapura, e os discos foram cortados e armazenados em NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em temperatura de 4°C .

I.4.5 MONTAGEM DO DISPOSITIVO DGT-MTK10

A montagem do dispositivo DGT-MTK10 seguiu a sequência mostrada na Figura 8.

- (i) Base/Pistão do dispositivo;
- (ii) MTK10 descontaminada, imobilizada em agarose;
- (iii) Gel difusivo (AGE);
- (iv) Membrana mista de ésteres de celulose purificada;
- (v) Tampa do dispositivo.

FIGURA 8 - ESQUEMA DA MONTAGEM DO DISPOSITIVO COM MTK10 IMOBILIZADA EM AGAROSE.



I.4.6 LEVEDURA *Saccharomyces cerevisiae* IMOBILIZADA EM AGAROSE

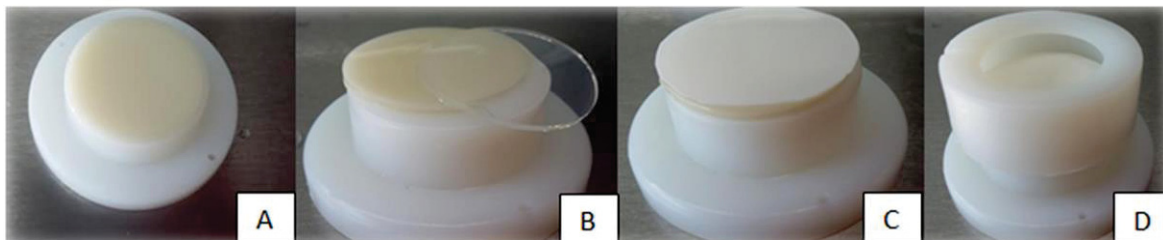
Para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SC), não é necessária a etapa de descontaminação. Os géis foram preparados com a composição de agarose 3% (mV^{-1}) e levedura *Saccharomyces cerevisiae* (SC) 20% (mV^{-1}), dissolvida em 20 mL de água ultrapura, em temperatura de aproximadamente 80°C, sob agitação, até atingir uma solução homogênea (aproximadamente 40 min). Essa solução, ainda aquecida, foi prensada entre duas placas de vidro pré-aquecidas e separadas por espaçadores de 1mm. O material foi deixado em repouso em superfície plana, na temperatura ambiente, para gelificação. Na sequência, o gel foi umidificado com água ultrapura, e os discos foram cortados e armazenados em NaNO_3 0,01 mol L^{-1} , em temperatura de 4°C (Pescim, Marrach, Vannuci-Silva, Souza, & Menegário, 2012).

O dispositivo DGT-SC foi montado conforme Figura 9.

- (i) Base/Pistão do dispositivo ;
- (ii) *Saccharomyces cerevisiae* (SC) imobilizada em agarose;
- (iii) Gel difusivo (AGE);
- (iv) Membrana mista de ésteres de celulose purificada;

(v) Tampa do dispositivo.

FIGURA 9 - MONTAGEM DO DGT-SC I: (A) FASE LIGANTE NA BASE, (B) FASE DIFUSIVA, (C) MEMBRANA MISTA DE ÉSTERES DE CELULOSE E (D) TAMPA DO DISPOSITIVO.

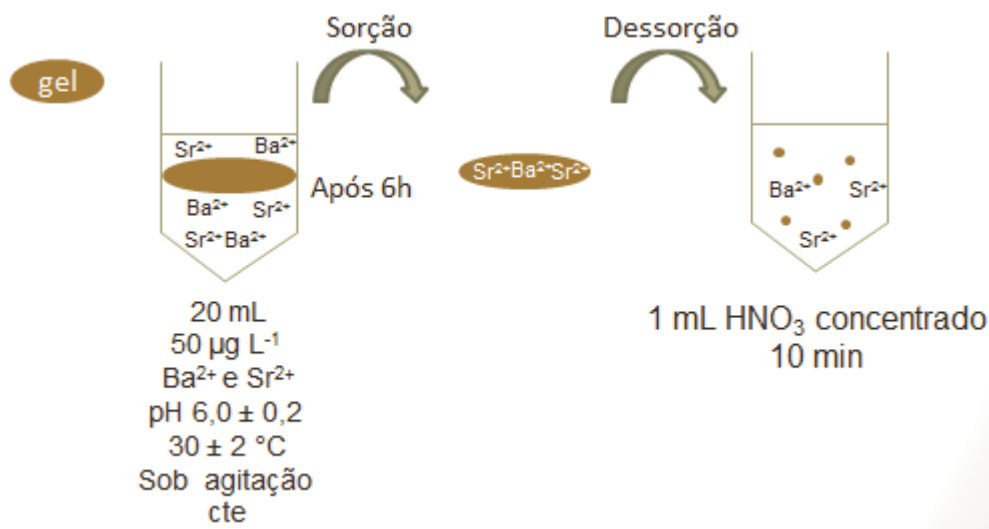


FONTE: O autor (2014).

I.4.7 ESTUDOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e)

Os discos de MTK10 12% (mv^{-1}) e SC 20% (mv^{-1}) foram mantidos imersos, por 6 h em 20 mL de solução $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3), pH 6,0, em temperatura ambiente, sob agitação. Após este período, os discos foram retirados e as fases sobrenadantes separadas para determinação das espécies metálicas, via ICP OES. Cada disco foi eluído uma única vez, com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado, por 10 min, seguido de uma diluição com água ultrapura avolumada para 10,0 mL, conforme esquema apresentado na Figura 10. A suspensão obtida foi centrifugada, e o sobrenadante foi armazenado para análise via ICP OES. O fator de eluição (f_e) foi calculado pelo quociente entre a massa eluída dos discos e a massa adsorvida nos mesmos.

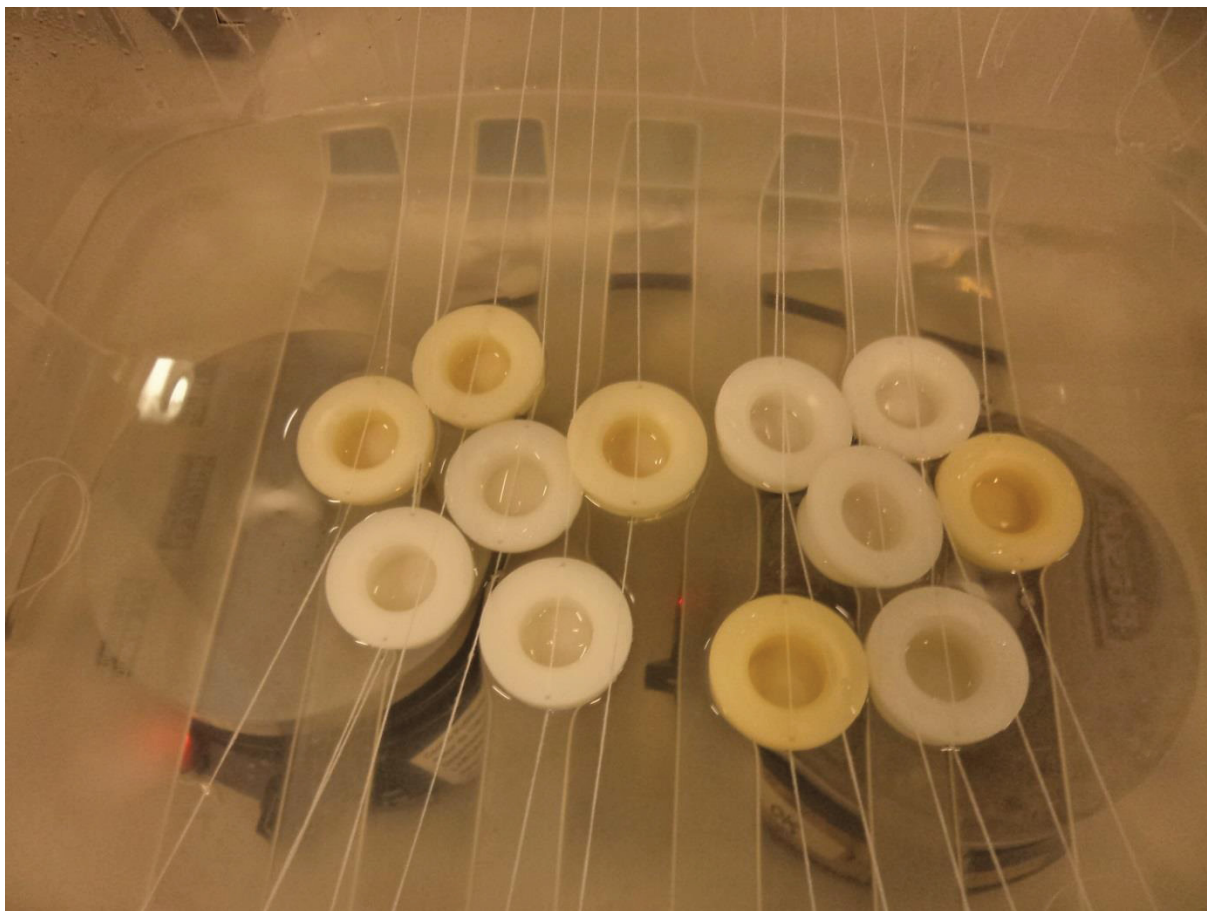
FIGURA 10 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO.



I.4.8 AVALIAÇÃO DO DISPOSITIVO MODIFICADO APLICANDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK

Foram montados 36 dispositivos DGTs. A primeira metade -- 18 dispositivos -- foi composta pelos DGT-MTK10, e a segunda metade, pelos DGT-SC. O estudo foi conduzido com 6 L de solução $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3), $\text{pH } 6,0 \pm 0,2$, em temperatura ambiente, sob agitação com barras magnéticas de 3 cm , conforme Figura 11. Este experimento foi realizado em triplicata, com a imersão simultânea de todos os dispositivos. Os dispositivos foram retirados da solução após 0h , 3h , 6h , 12h , 24h e 48h (0s , 10800s , 21600s , 43200s , 86400s e 172800s). Foram retirados $10,0 \text{ mL}$ da solução teste, em cada tempo, para monitorar a concentração da solução. Os discos de MTK10 (12%) e SC (20%) foram retirados dos dispositivos e eluídos, separadamente, em $1,0 \text{ mL}$ de ácido nítrico concentrado, avolumado para $10,0 \text{ mL}$ com água ultrapura, por 10 minutos. A suspensão obtida foi centrifugada, e o sobrenadante foi armazenado para determinação via ICP OES.

FIGURA 11 - IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC.



FONTE: O autor (2016).

I.4.9 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DAS ESPÉCIES Ba^{2+} e Sr^{2+}

Os coeficientes de difusão (D) das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} foram determinados através da Equação 5 (rearranjo da equação 4), aplicando os coeficientes angulares (a) das curvas analíticas, encontradas nas Figuras 16 e 17. A partir do rearranjando da Equação 4 ($C=(M \Delta g) (D A t)^{-1}$), temos, $D=(M \Delta g) (C A t)^{-1}$. A concentração (C) da solução de trabalho é conhecida; a área de exposição (A) e a espessura da fase difusiva (Δg) são constantes. Aplicando-se a Primeira Lei de difusão de Fick, espera-se que haja uma correlação linear entre a massa acumulada e o tempo de imersão do dispositivo. Desse modo, a partir da correlação, é possível calcular o coeficiente angular (a) e o coeficiente de difusão (D).

$$D=(a \Delta g) (C A)^{-1} \quad \text{Eq. 5}$$

Na equação 5, D representa o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); a , o coeficiente angular da reta, calculado pela correlação da massa da espécie difundida por unidade de tempo ($\mu\text{g s}^{-1}$); Δg , a espessura do gel difusivo AGE (cm); C , a concentração da solução ($\mu\text{g cm}^{-3}$); e A , a área exposta na solução (cm^2) (C. D Colaço et al., 2012; Zhang & Davison, 1995).

I.4.10 EFEITO DO pH NA RETENÇÃO DO Ba^{2+} E Sr^{2+}

Para avaliar o efeito do pH nos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC, os testes foram realizados em sistemas modelo, sendo preparadas três soluções de 2 L, com a concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , com os valores de pH de 5,0, 6,5 e 8,0, sob agitação com barras magnéticas de 3 cm. Para o ajuste do pH, foram utilizados soluções de HNO_3 1 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1} , sob agitação. Cada solução foi vertida para um recipiente plástico previamente limpo, conforme item I.4.2. Os recipientes foram levados para a cabine fluxo laminar, para prevenir contaminações aerotransportadas, e mantidos em repouso por 24 h, para estabilização das soluções. Após 24 h, foram imersos três dispositivos DGT-MTK10 e três dispositivos DGT-SC em cada recipiente, e foram novamente mantidos na cabine de fluxo laminar por 6 h, conforme Figura 12. Após o tempo de imersão, os dispositivos foram retirados das soluções e desmontados, conforme procedimento de eluição do item I.4.7 e Figura 10. A suspensão foi armazenada para determinação via ICP OES.

FIGURA 12 - DGT-MTK10 E DGT-SC IMERSOS PARA AVALIAR OS EFEITOS DO pH.



FONTE: O autor (2016).

I.4.11 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA RETENÇÃO DO Ba^{2+} e Sr^{2+}

Para analisar o efeito da força iônica, foram preparadas três soluções de 2 L, com a concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , pH 6,5 e força iônica 0,001, 0,01 e 0,1 mol L^{-1} em NaNO_3 , respectivamente. Após a estabilização das soluções (por 24 h), três dispositivos DGT-MTK10 e três dispositivos DGT-SC foram imersos durante 6 h. Na sequência, os dispositivos foram retirados, desmontados, e a fase ligante foi submetida ao processo de eluição.

I.4.12 ESTUDO DA LABILIDADE DE Ba^{2+} E Sr^{2+} APLICANDO O PROGRAMA COMPUTACIONAL CHEAQS

Para avaliar, teoricamente, a labilidade das espécies metálicas de Ba^{2+} e Sr^{2+} em água de rio, foi empregado o programa CHEAQS Pro (VERWEIJ, 2013), usando os dados dos componentes da água sintética, apresentados na Tabela 1. Para avaliar a labilidade das espécies metálicas de Ba^{2+} e Sr^{2+} em águas naturais, foram preparadas três soluções de água sintética de rio, de 2 L, com a concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , pH 6,5 e força iônica 0,01 em NaNO_3 , respectivamente. A composição da água sintética de rio está apresentada na

Tabela 1. Porém, na primeira solução, foi acrescentado $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ do complexante inorgânico ácido etilenodiaminotetracético (EDTA); na segunda solução, foi acrescentado $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ do complexante orgânico ácido húmico (AH); na terceira solução, não houve acréscimo de complexante. Esse procedimento buscou mimetizar as condições encontradas nas águas naturais. Posteriormente à estabilização das soluções (24 h), três dispositivos DGT-MTK10 e três dispositivos DGT-SC foram imersos durante 6h. Na sequência, os dispositivos foram retirados, desmontados, e a fase ligante foi submetida ao processo de eluição. Os resultados foram comparados à labilidade prevista das espécies metálicas de Ba^{2+} e Sr^{2+} em água de rio (VERWEIJ, 2013).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA SINTÉTICA DE RIO.

COMPONENTES	mg L^{-1}
Cl^-	7,6
CO_3^{2-}	54
SO_4^{2-}	11
Ca^{2+}	35
Mg^{2+}	4,0
Na^+	5,4
K^+	8,4

I.4.13 APLICAÇÃO DOS DGT-MTK10 E DGT-SC EM AMOSTRA DE ÁGUA NATURAL

Para a aplicação dos dispositivos DGT, foi selecionado um ponto de coleta no Rio Iraí. O ponto localiza-se na latitude $25^\circ 26' 38.9'' \text{ S}$ e longitude $49^\circ 08' 34.1'' \text{ W}$, conforme Figura 13, próximo à estação de captação de água em Pinhais (ETA Sanepar). A coleta foi realizada durante o mês de Junho de 2016.

FIGURA 13 - LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE COLETA NO RIO IRAÍ.



FONTE: GOOGLE EARTH

Dentro dos limites do município de Pinhais, existe uma Área de Preservação Ambiental (APA) de grande importância, formada por mananciais responsáveis pela demanda hídrica da capital paranaense e região metropolitana, sendo fundamental para o abastecimento público. Os rios situados no Município de Pinhais pertencem à bacia hidrográfica do Rio Iguaçu, composta pelos rios Iraí e Atuba, localizados na parte leste de Curitiba e na divisa com os municípios de Pinhais e São José dos Pinhais. O rio Iraí, cujas nascentes pertencem ao município de Piraquara, é o mais importante rio de Pinhais. Para o abastecimento de água potável da região metropolitana de Curitiba, suas águas foram represadas, formando o reservatório do Iraí, que se estende aos municípios de Pinhais, Piraquara, Colombo e Quatro Barras. O ponto de coleta do Rio Iraí, conforme Figura 14, representa uma região de baixa densidade populacional (Franz, Cunha, & Gobbi, 2005).

As amostras de águas superficiais foram coletadas com o auxílio de um balde de polietileno que, assim como todos os materiais utilizados na coleta, foi previamente descontaminado, conforme item 1.4.2. Também foram adotados os protocolos baseados nas chamadas “técnicas limpas”, que envolvem procedimentos específicos, com a finalidade de minimizar possíveis processos de contaminação e adulterações das amostras. Segundo esse protocolo, a coleta deve ser realizada por duas pessoas: uma pessoa que manuseia os materiais “limpos”, descontaminados e embalados, e outra pessoa que manuseia os materiais “sujos”, que entram em

contato direto com a amostra (M. L. A. M. Campos, Bendo, & Viel, 2002; USEPA, 1996).

FIGURA 14 - FOTO DO PONTO DE COLETA DO RIO IRAÍ.



FONTE: O autor (2016).

O tempo da coleta durou aproximadamente 1h30. Medidos *in situ*, o pH apresentou valor igual a 7,02, e a temperatura foi de 25°C. As amostras foram transportadas para o laboratório em caixas de isopor contendo gelo. Uma vez no laboratório, as amostras foram imediatamente filtradas a vácuo em sistema fechado, utilizando membranas mistas de ésteres (compostas por uma mistura de nitrato de celulose e acetato de celulose, com 0,45 μm de porosidade, acidificada com HNO_3 concentrado até $\text{pH} < 2$), e reservada a 4°C, para digestão e determinação das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} na fração dissolvida. Para determinação da concentração total recuperável, 50 mL da amostra *in natura* foi acidificada com HNO_3 concentrado até $\text{pH} < 2$. Em seguida, foram armazenadas a 4°C, para digestão e determinação das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} .

O procedimento de digestão com reator fotoquímico, ativado por micro-ondas, foi proposto por Sodré e colaboradores (Sodré, Peralta-zamora, & Grassi, 2004). Baseia-se na ação da radiação ultravioleta, gerada por essa ativação. O reator digere até 12 mL de amostra e é formado por dois cilindros concêntricos, de diferentes diâmetros, cujo esquema representativo é mostrado na Figura 15. No corpo interno do reator, foram adicionados 12 μL de H_2O_2 , juntamente com a

alíquota de 12 mL da amostra. A tampa foi retirada, e foram aplicados três ciclos de 2 minutos de irradiação, utilizando a potência máxima nominal do forno micro-ondas doméstico. Para dissipar o calor gerado e evitar perdas por ebulição da amostra, um béquer de 2 L de água foi colocado simuladamente no micro-ondas com o reator. Entre cada ciclo, o reator foi colocado imerso em banho de gelo por 10 minutos, e a água do béquer foi repostada.

FIGURA 15 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR FOTOQUÍMICO
ADAPTADO (Sodré et al., 2004).



Algumas análises complementares, tais como as de alcalinidade total, de teores de cloreto dissolvidos e de sólidos suspensos totais (SST), também foram realizadas nas amostras do Rio Iraí, obedecendo métodos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). Além disso, foi determinado o carbono orgânico dissolvido (COD), usando-se o equipamento analisador de carbono multi (Analytik Jena), com detecção por infravermelho não dispersivo, focalizada NDIR.

A titulação potenciométrica foi o método aplicado para determinar a alcalinidade total, expressa em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, nas amostras *in natura*, usando HCl como titulante até pH 4,5. Para determinar o teor de cloretos, o método aplicado foi o da precipitação de Mohr - os íons cloretos das amostras *in natura* foram titulados com uma solução padronizada de nitrato de prata, na presença de cromato de potássio como indicador; a precipitação do cromato de prata de coloração marrom-avermelhada, mais solúvel que o cloreto de prata, indicou o ponto final da titulação. Para determinar SST, 250 ml da amostra *in natura* foram filtradas em membrana de fibra de vidro, previamente pesada. Posteriormente à filtração, a membrana

contendo o material particulado em suspensão foi colocada na estufa, na temperatura de aproximadamente 105°C, até atingir peso constante. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para determinar as concentrações lábeis das espécies metálicas Ba²⁺ e Sr²⁺, 5 L da amostra *in natura* foram utilizadas para imersão, por 24 horas, de três dispositivos DGT-MTK10 e três dispositivos DGT-SC, sob agitação constante, com um agitador magnético e uma barra magnética de 3 cm. O pH (7,0 ± 0,2) e a temperatura (21,2 ± 0,7 °C) foram conferidos durante todo estudo e, após as 24 horas, os dispositivos foram retirados da amostra e desmontados. A fase ligante foi removida e eluída separadamente em ácido nítrico concentrado (1,0 mL) e, após 10 minutos, avolumada para 10,0 ml com água ultrapura. Em seguida, a suspensão foi armazenada para determinação via ICP OES.

1.4.14 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

Nas determinações das espécies metálicas Ba²⁺ e Sr²⁺ via ICP OES, foram preparadas curvas analíticas nas concentrações de 0; 1; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 µg L⁻¹. O equipamento utilizado foi o ICP OES, da Thermo Scientific, modelo ICAP 6500, do laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, vinculado ao Grupo de Química Ambiental (GQA). As condições instrumentais utilizadas do ICP OES estão mostradas na Tabela 2.

TABELA 2 - CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS DO ICP OES.

POTÊNCIA DE RADIOFREQUÊNCIA (W)	1150
VAZÃO DE GÁS NO NEBULIZADOR (L min ⁻¹)	0,7
VAZÃO DE GÁS AUXILIAR (L min ⁻¹)	1,0
VAZÃO DE AR PRINCIPAL (L min ⁻¹)	12
COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	Ba II: 455,403
	Sr II: 407,771
VISÃO	Axial
NEBULIZADOR	Concêntrico Pneumático
CÂMARA DE NEBULIZAÇÃO	Ciclônica

(II) Linha de emissão iônica.

I.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

I.5.1 DETERMINAÇÕES DAS ESPÉCIES METÁLICAS Ba^{2+} E Sr^{2+}

Para determinação das concentrações de Ba^{2+} e Sr^{2+} por ICP OES, foram construídas curvas analíticas periódicas utilizando solução padrão, contendo as espécies metálicas na concentração de 1,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. O sinal analítico é dado pela contagem de fótons por segundo (Cts s^{-1}) em função da concentração da espécie metálica ($\mu\text{g L}^{-1}$). A equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2) estão indicados nas Figuras 16 e 17.

FIGURA 16 - CURVA ANALÍTICA PARA O Ba^{2+} NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 1 A 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

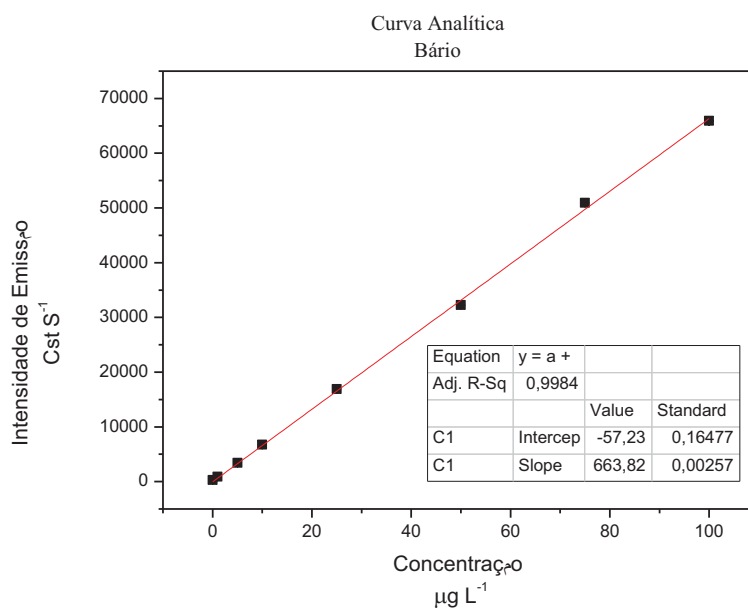
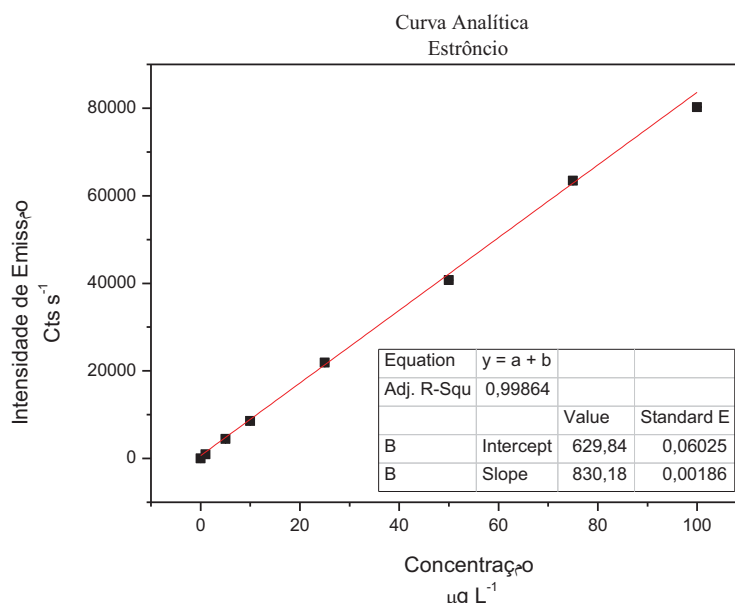


FIGURA 17 - CURVA ANALÍTICA PARA O Sr^{2+} NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 1 A 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Porém, os demais parâmetros de mérito obtidos a partir da curva analítica, entre eles linearidade, limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 - PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA.

ANALITO	FAIXA DE TRABALHO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LINEARIDADE (R^2)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ba^{2+}	1 – 100	0,9984	1,0	4,0
Sr^{2+}	1 – 100	0,9986	1,0	4,0

Para ambos os analitos, os valores de $R^2 > 0,995$ indicam uma linearidade satisfatória para a faixa de concentração avaliada. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com as normas da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), considerando-se, para LOD, três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco analítico dividido pela inclinação da curva de calibração e, para o LOQ, dez vezes o desvio padrão de dez medidas do branco analítico dividido pela inclinação da curva de calibração.

A exatidão é definida como a estimativa da concordância entre um resultado analítico e o valor verdadeiro (SKOOG, WEST, & HOLLER, 2014). Para obtê-la, normalmente são utilizados materiais de referência certificados, materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais, comparação de métodos e ensaios de adição/recuperação. Nesse estudo, foram realizados os ensaios de recuperação, em triplicata, na amostra de água do rio, sendo adicionada a solução padrão de Ba^{2+} e Sr^{2+} , na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 - RESULTADOS DE EXATIDÃO.

ANALITO	PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO	
	%	RSD
Ba^{2+}	99,1	3,9
Sr^{2+}	93,3	2,7

n=3

Os resultados do percentual de recuperação, mostrado na Tabela 4, foram bastante satisfatórios para o método, obtendo-se valores próximos de 100 % e RSD menores que 5 %, sugerindo exatidão e precisão adequadas em termos do instrumento de medida.

I.5.2 DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC EM ÁGUA ULTRAPURA

Os discos da fase ligante e difusiva foram preparados conforme procedimentos descritos nos itens I.4.3 e I.4.6. Em seguida, foram armazenados em frascos contendo solução de nitrato de sódio (NaNO_3), com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6,2, e mantidos a 4°C até sua utilização. Para todos os experimentos, foram realizados controles analíticos, com provas em branco, com os dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC imersos em água ultrapura. No entanto, as concentrações das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} foram abaixo do LOQ. Para todos os experimentos posteriores foram realizadas as provas em branco, e os resultados mantiveram-se abaixo do LOQ.

Chostak determinou a presença de algumas espécies metálicas, em provas em branco, aplicando os dispositivos DGT-MTK10 em água ultrapura. As espécies encontradas foram Zn^{2+} ($3,1 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu^{2+} ($<1 \mu\text{g L}^{-1}$), Cr^{3+} ($2,4 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$), Mn^{2+} ($2,8 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$), Cd^{2+} ($<1 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb^{2+} ($<1 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ni^{2+} ($<5 \mu\text{g L}^{-1}$) (Cristiano Luiz Chostak, 2014). Dos Anjos avaliou a eficiência do tratamento aplicado na descontaminação da montmorilonita (K10) para as espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , alcançando 69% e 96%, respectivamente (V. E. dos Anjos, 2010). Os discos de *Saccharomyces cerevisiae* (SC) não passaram pelo processo de descontaminação. Embora na literatura não sejam reportados valores para as espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} , aqueles encontrados para os discos de MTK10 e SC foram inferiores ao LOQ, sendo, portanto, considerados satisfatórios.

I.5.3 ESTUDO DE SORÇÃO, DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (*fe*)

Na literatura, é reportado que o fator de recuperação - ou fator de eluição (*fe*) - da fase ligante convencional, o hidrogel com resina Chelex-100, é de 0,8. Ou seja, a fase ligante tem a capacidade de reter e liberar as espécies metálicas em aproximadamente 80 % (Davison & Zhang, 1994; Zhang et al., 2000). Entretanto, outros trabalhos propõem outros *fe*. Também utilizando a resina Chelex-100 como fase ligante, Carmo e colaboradores obtiveram resultados do *fe* para os elementos Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, B, Tl, P, S, As, Bi, Se, Si, Sn, Sb, Te, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Th e Ag na faixa de 88,0 % a 98,8 % (Garmo et al., 2003). Essa variação nos valores encontrados para o *fe* são referentes à faixa de pH 4,7 – 5,9, utilizada no estudo supracitado, pois alguns elementos têm a sorção dependente do pH. O uso de valores inadequados para o *fe* acarreta valores não fidedignos, gerando resultados sub ou superestimados nas concentrações determinadas pelos dispositivos DGTs.

Os resultados do *fe* para as espécies metálicas na fase ligante convencional (Chelex-100), mostrados na Tabela 5, são superiores à média de 80%. Portanto, a fase ligante MTK10 apresentou valores superiores de sorção e dessorção para as espécies de interesse.

TABELA 5 - RESULTADOS DA MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E FATOR DE ELUIÇÃO (*fe*) NA FASE LIGANTE MTK10, pH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L⁻¹, 6 h DE IMERSÃO A 30°C.

ANALITO	SORÇÃO	DESSORÇÃO	<i>fe</i>
Ba ²⁺	87 ± 1	89 ± 1	0,89 ± 0,01
Sr ²⁺	92 ± 1	90 ± 2	0,90 ± 0,02

n=3

Apesar de serem materiais distintos na fase ligante (um argilomineral e um bioissorvente), ambos dependem dos grupos funcionais na superfície do material e de suas interações com as espécies metálicas, bem como as propriedades físico químicas entre elas, pH, força iônica e temperatura. Porém, os resultados do *fe* na fase ligante SC, mostrados na Tabela 6, são ligeiramente inferiores para o Ba²⁺ e superiores para Sr²⁺. Assim, a fase ligante SC também apresentou valores superiores ou muito próximos de sorção e dessorção nas espécies de interesse quando comparados com a Chelex-100.

TABELA 6 - RESULTADOS DA MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E FATOR DE ELUIÇÃO (*fe*) NA FASE LIGANTE SC, pH 6,0, FORÇA IÔNICA 0,01 MOL L⁻¹, 6 h DE IMERSÃO A 30 °C.

ANALITO	SORÇÃO	DESSORÇÃO	<i>fe</i>
Ba ²⁺	75 ± 2	78 ± 1	0,78 ± 0,01
Sr ²⁺	80 ± 1	81 ± 1	0,81 ± 0,01

n=3

Dos Anjos e colaboradores relatam valores de sorção de ~ 70 % para o bário e de ~ 83 % para o estrôncio, nas condições de força iônica de 0,001 mol L⁻¹ e pH 8,0, em 1,0 g L⁻¹ de MTK10 em contato de 24 h, com 20 µg L⁻¹ de bário e estrôncio. Os resultados de dessorção para o bário foram de ~ 84 % e, para o estrôncio, de ~ 83 %, utilizando 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ (Vanessa E. dos Anjos et al., 2014). A sorção é um processo físico-químico que depende de diversos fatores, tais como troca iônica, interação eletrostática, adsorção, complexação, entre outros (Abollino, Giacomino, Malandrino, & Mentasti, 2008). Os valores encontrados nesse estudo, nas condições de força iônica de 0,01 mol L⁻¹, pH 6,0 e imersão de 6 h, indicaram que a sorção foi satisfatória a partir desse tempo e das condições aplicadas.

I.5.4 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO DISPOSITIVO MODIFICADO SEGUNDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK

A técnica de DGT é aplicada para determinação de íons livres e de espécies cineticamente lábeis presentes em diversos meios. A técnica é baseada na primeira Lei de difusão de Fick, e dispensa calibração (Zhang & Davison, 1995). Como um dos objetivos desse estudo é a proposta de materiais alternativos para fase ligante e fase difusiva, foi realizado um estudo para avaliar o comportamento dos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC. A primeira Lei de difusão de Fick sugere uma correlação linear da massa acumulada em função do tempo de aplicação dos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC. As Figuras 18 e 19 mostram um processo de acumulação linear das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} nos dispositivos DGT-SC e DGT-MTK10.

FIGURA 18 - MASSA (μg) DE Ba^{2+} E Sr^{2+} EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-SC.

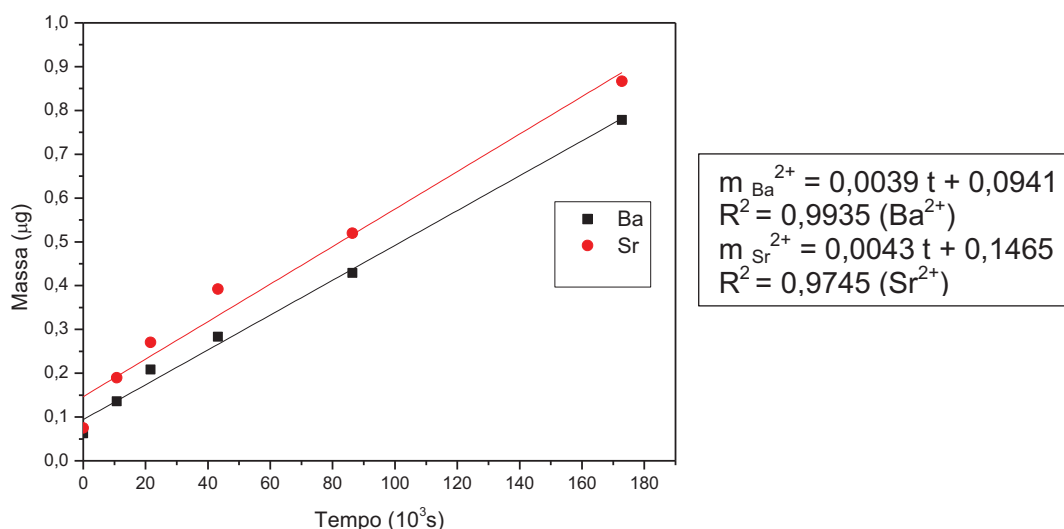
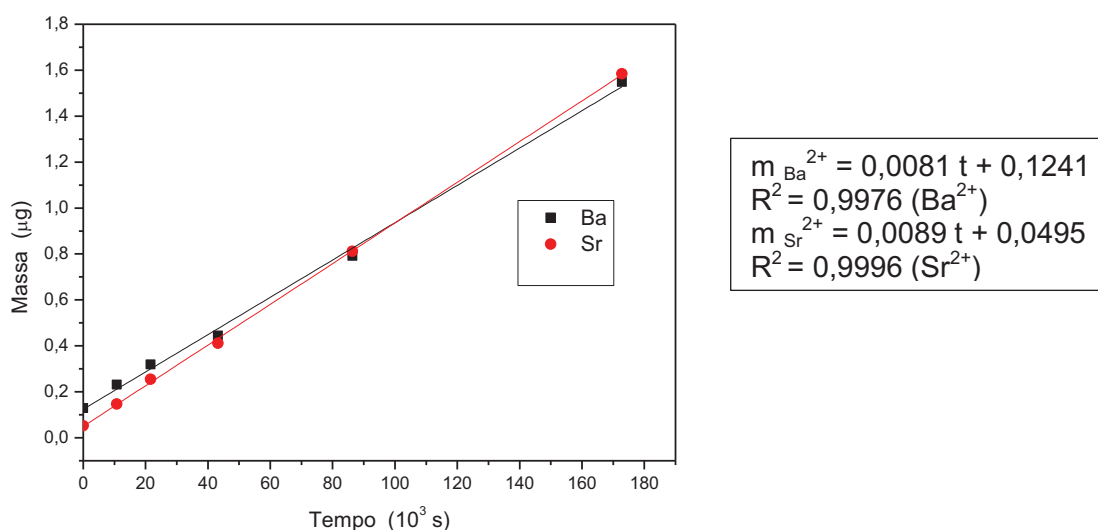


FIGURA 19 - MASSA (μg) DE Ba^{2+} E Sr^{2+} EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10.



A relação linear entre a massa *versus* o tempo de imersão foi satisfatória tanto para o DGT-SC ($R^2 = 0,9745$ Sr^{2+} , $R^2 = 0,9935$ Ba^{2+}) quanto para o DGT-MTK10 ($R^2 = 0,9976$ Ba^{2+} , $R^2 = 0,9996$ Sr^{2+}). Portanto, os resultados comprovam que os dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC seguem a primeira lei de difusão de Fick. O gel difusivo de agarose (AGE) tem como função controlar o transporte de massa dos analitos. O conhecimento da difusibilidade destes géis é de extrema importância, pois são utilizados no cálculo da labilidade das espécies metálicas.

As massas retidas das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} nesse estudo foram significativamente diferentes entre o DGT-SC e o DGT-MTK10, conforme mostrado nos coeficientes de difusão (D) na Tabela 7, calculados a partir da Equação 5. Os coeficientes de difusão (D) dependem da temperatura, da viscosidade da solução, do tipo de fase difusiva e das características de cada espécie metálica (Garmo et al., 2003).

TABELA 7 - COEFICIENTE ANGULAR (a) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA Ba^{2+} E Sr^{2+} NO DGT-MTK10 E DGT-SC.

ANALITO	DGT-MTK10			DGT-SC		
	Slope (a) ($10^{-6} \mu g s^{-1}$)	R^2	D ($10^{-6} cm^2 s^{-1}$)	Slope (a) ($10^{-6} \mu g s^{-1}$)	R^2	D ($10^{-6} cm^2 s^{-1}$)
Ba^{2+}	8,10	0,9976	5,16	4,40	0,9935	2,55
Sr^{2+}	8,90	0,9996	5,67	4,30	0,9745	2,74

Na literatura, constam valores de D para Ba^{2+} e Sr^{2+} de $3,9 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ e $3,3 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, respectivamente, aplicando DGT convencional em pH 4,7 (Garmo et al., 2003). Por outro lado, Dos Anjos (2010) relata valores de D para Ba^{2+} e Sr^{2+} de, respectivamente, $8,7 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ e $7,7 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, em DGT modificado com fase ligante de MTK10 e fase difusiva convencional (Chelex-100). As diferenças entre os valores de D desse estudo estão relacionadas, provavelmente, aos mecanismos de interação das fases ligantes com os analitos, e evidenciam a importância da determinação experimental dos coeficientes de difusão, visando a correta utilização dos dispositivos DGT. Por este motivo, é recomendável sempre realizar a determinação experimental do coeficiente de difusão para diferentes materiais utilizados, ainda que sob as mesmas condições já previamente descritas na literatura.

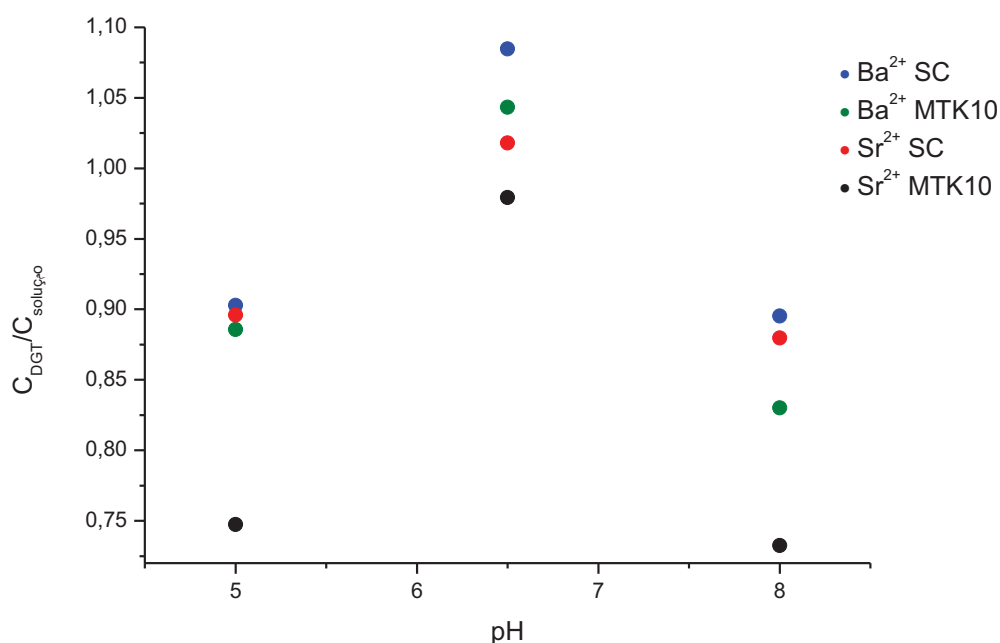
I.5.5 EFEITO DO pH NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+}

As concentrações de Ba^{2+} e Sr^{2+} foram determinadas pelos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC aplicando-se a Equação 4 (ou seja, o valor de D, encontrado experimentalmente no item anterior) em relação às concentrações de Ba^{2+} e Sr^{2+} reais nas soluções de imersão, $[DGT]/[solução]$, em sistemas modelo com diferentes pH (5,0; 6,5 e 8,0), conforme a Figura 20. Em pH 5,0, as recuperações foram de $(89 \pm 5 \%)$ para o Ba^{2+} e $(75 \pm 5 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(90 \pm 4 \%)$ para o Ba^{2+} e $(90 \pm 1 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC. Para o pH 6,5, as recuperações foram de $(104 \pm 9 \%)$ para o Ba^{2+} e $(98 \pm 7 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(108 \pm 4 \%)$ para o Ba^{2+} e $(102 \pm 4 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC. E, no pH 8,0, as recuperações foram de $(83 \pm 6 \%)$ para o Ba^{2+} e $(73 \pm 5 \%)$ para o Sr^{2+} .

na fase ligante MTK10, e de $(90\pm3\%)$ para o Ba^{2+} e $(88\pm2\%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC.

A ANOVA, com 95% de confiança, indica que não existe diferença significativa na adsorção dos analitos pelas fases ligantes MTK10 e SC. Os resultados foram obtidos pela análise das médias das recuperações ($F_{\text{cal}} = 1,54 < F_{\text{crit}} = 4,96$).

FIGURA 20 - EFEITO DE DIFERENTES VALORES DE pH NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+} .



Farhan e Khadom estudaram o efeito do pH na biossorção das espécies metálicas Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* na faixa de pH de 2,0 a 8,0. Os resultados em $\text{pH} < 4,0$ indicaram existir uma competição entre os íons hidrônio $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e as espécies metálicas pelos sítios ligantes. Com isso, ocorre um decréscimo da biossorção. Porém, em $\text{pH} > 4,0$, os íons hidrônio estão dissociados, e as cargas positivas das espécies metálicas são associadas aos sítios ligantes (Farhan & Khadom, 2015). Desse modo, nesse estudo, eram esperados resultados satisfatórios na faixa de pH estudada, que abrange o que geralmente é encontrado em águas de rios.

Dos Anjos e colaboradores estudaram o efeito do pH, nos valores de 5,0; 6,5 e 8,0, na adsorção de algumas espécies metálicas, dentre elas Ba^{2+} e Sr^{2+} , para o

argilomineral MTK10. Os resultados sugeriram que a adsorção, de modo geral, sofreu pouca influência do pH nessa faixa (Vanessa E. dos Anjos et al., 2014). Entretanto, como a MTK10 possui dois mecanismos de adsorção: (1) troca catiônica nas camadas tetraédricas, resultado de interações entre íons e o excesso de carga negativa, formando complexos *outer sphere* e (2) formação de complexos *inner sphere* através dos grupos funcionais silanol (Si-O^-) e aluminol (Al-O^-), expostos nas bordas do argilomineral. Ambos os mecanismos são dependentes do pH em condições de $\text{pH} < 4,0$, visto que a maioria dos grupos funcionais silanol e aluminol estão protonados. Dessa forma, a acidificação pode levar a um aumento da mobilidade das espécies metálicas ligadas a MTK10 (Kraepiel, Keiler, & Morel, 1999). Abollino e colaboradores estudaram o efeito do pH na adsorção de íons metálicos bivalentes e trivalentes na MTK10. A adsorção dos metais teve um decréscimo em $\text{pH} < 4,0$ devido aos grupos funcionais silanol e aluminol estarem mais protonados e, portanto, menos disponíveis para formar complexos com os íons metálicos dissolvidos (Abollino, Aceto, Malandrino, & C. Sarzaninia, 2003). Assim, esse teste comprova que, na faixa de pH estudada (que é a encontrada em águas de rios na maioria das vezes), não há protonação dos sítios ligantes de ambas as fases ligantes ao grau de gerar uma competição entre as espécies metálicas, ao passo que, nos estudos posteriores, foram aplicados pH 6,5 nos sistemas modelos.

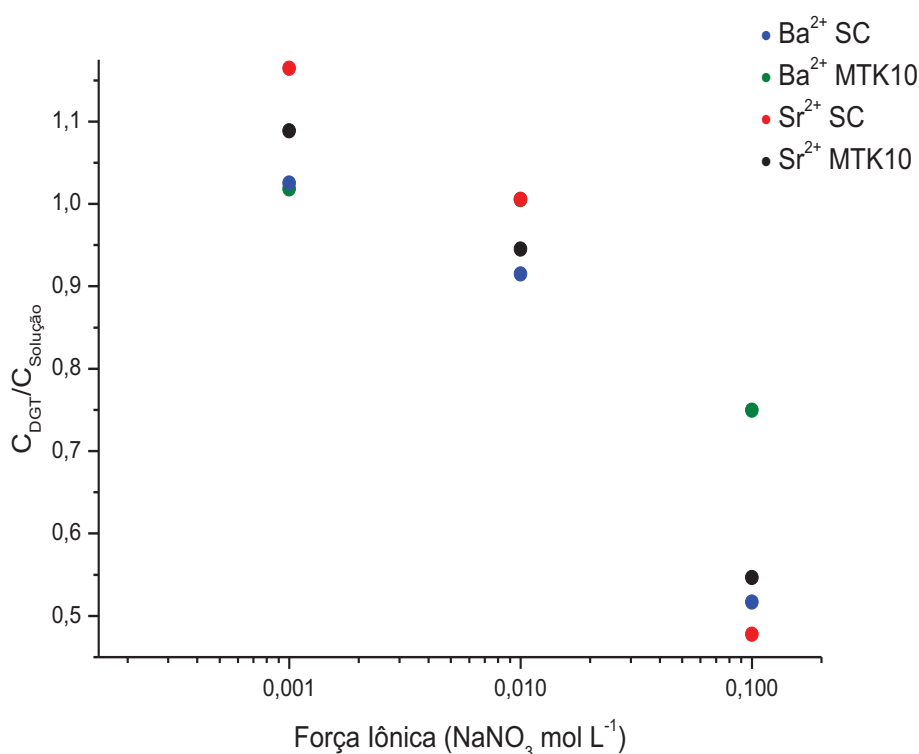
I.5.6 EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+}

As concentrações de Ba^{2+} e Sr^{2+} foram calculadas conforme o efeito do pH no item anterior. Elas foram determinadas pelos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC em relação às concentrações de Ba^{2+} e Sr^{2+} reais das soluções de imersão $[\text{DGT}]/[\text{solução}]$, em sistemas modelo com diferentes forças iônicas (0,001; 0,01 e 0,1 mol L^{-1} em NaNO_3), conforme a Figura 21. Em força iônica 0,001 mol L^{-1} em NaNO_3 , as recuperações foram de $(102 \pm 5 \%)$ para o Ba^{2+} e $(109 \pm 9 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(103 \pm 8 \%)$ para o Ba^{2+} e $(116 \pm 6 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC. Para a força iônica 0,01 mol L^{-1} em NaNO_3 , as recuperações foram de $(101 \pm 8 \%)$ para o Ba^{2+} e $(95 \pm 5 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(91 \pm 5 \%)$ para o Ba^{2+} e $(101 \pm 8 \%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC. Finalmente, na força iônica 0,1 mol L^{-1} em NaNO_3 , as recuperações foram de $(75 \pm 2 \%)$ para o Ba^{2+} e $(55 \pm 2 \%)$

para o Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(52 \pm 1\%)$ para o Ba^{2+} e $(48 \pm 7\%)$ para o Sr^{2+} na fase ligante SC.

A ANOVA, com 95% de confiança indica, que não existe diferença significativa na adsorção dos analitos pelas fases ligantes MTK10 e SC. Os resultados foram obtidos pela análise das médias das recuperações ($F_{\text{cal}} = 0,08 < F_{\text{crit}} = 4,96$).

FIGURA 21 - EFEITO DE DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS NA RETENÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+} .



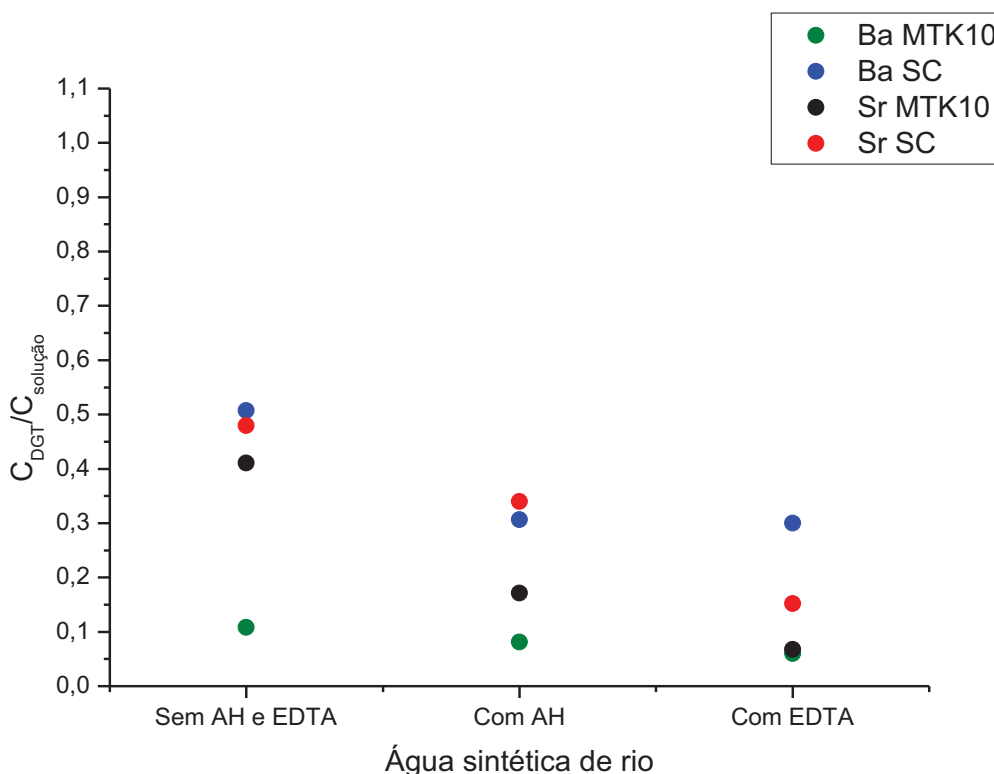
Conforme mencionado anteriormente, as recuperações foram de 102-116 % para $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e de 91-101% para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as recuperações foram de 48 % a 75 %. Desse modo, foram consideradas insatisfatórias para a força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o que pode ser explicado com base na diminuição da força de atração entre as fases ligantes e os analitos. Isso é ocasionado pelo efeito do eletrólito (efeito salino), resultante das forças atrativas e repulsivas entre os íons do eletrólito (NaNO_3) e os íons da solução. Essas forças fazem com que cada íon de Ba^{2+} e Sr^{2+} dissolvido esteja rodeado de íons do eletrólito de carga oposta (NO_3^-), denominado de ambiente iônico, que carrega uma pequena carga negativa líquida média decorrente da repulsão dos íons sódio e da

atração dos íons nitrato (SKOOG et al., 2014). Essas camadas carregadas fazem com que os íons de Ba^{2+} e Sr^{2+} tendam a ser levemente negativos quando comparados em soluções de força iônica $< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, assim, a atração pelos sítios ativos das fases ligantes MTK10 e SC tende a diminuir. Alguns estudos também sugerem que o impacto na adsorção dos analitos no argilomineral MTK10, em razão do aumento da força iônica, é ocasionado pela competição entre Na^+ e o íons das espécies metálicas nos sítios da fase ligante (Abollino et al., 2003; Vanessa E. dos Anjos et al., 2014; Guimarães, Azenha, Rocha, Silva, & Bobos, 2015; Undabeytia et al., 2002).

I.5.7 ESTUDO DA LABILIDADE DE Ba^{2+} E Sr^{2+}

Os resultados de cátions livres de Ba^{2+} e Sr^{2+} calculados no programa CHEAQS Pro, baseado na composição da água sintética de rio (Tabela 1), foram de 98,16% e 97,18%, respectivamente. No entanto, como mostrado na Figura 22, as recuperações em água sintética de rio foram de $(11 \pm 1 \%)$ para Ba^{2+} e de $(41 \pm 2 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(51 \pm 1 \%)$ para Ba^{2+} e de $(47 \pm 1 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante SC. Em água sintética de rio, com adição do ligante orgânico ácido húmico, as recuperações foram de $(8 \pm 4 \%)$ para Ba^{2+} e de $(17 \pm 2 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(31 \pm 1 \%)$ para Ba^{2+} e de $(34 \pm 1 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante SC. E, pela adição do ligante inorgânico EDTA na água sintética de rio, as recuperações foram de $(6 \pm 1 \%)$ para Ba^{2+} e de $(6 \pm 2 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante MTK10, e de $(30 \pm 3 \%)$ para Ba^{2+} e de $(15 \pm 2 \%)$ para Sr^{2+} na fase ligante SC.

A variação no percentual lábil determinado nesse estudo, comparado com os valores previstos nas simulações do programa CHEAQS Pro, pode ser justificada pelo fato desse programa permitir calcular as constantes de equilíbrio químico em sistemas aquáticos, mas sofrer limitações em condições de não equilíbrio, gerando essa discrepância nos resultados. Também considera-se o fato de as constantes de equilíbrio das diferentes reações em meio aquoso utilizadas serem baseadas na base de dados NIST 46 (National Institute of Standards and Technology) (Smith, Martell, & Motekaitis, 2004). Porém, apesar da importância dessa base de dados, ainda existem muitas reações e respectivas constantes de estabilidade que podem não estar incorporadas no programa.

FIGURA 22 - LABILIDADE DO Ba^{2+} E Sr^{2+} EM ÁGUA DE RIO SINTÉTICA.

A adição dos ligantes orgânicos e inorgânicos (neste estudo, respectivamente, AH e EDTA) na água sintética de rio teve como finalidade simular as condições em águas naturais, onde o Ba^{2+} e o Sr^{2+} formam complexos. Porém, a determinação dos parâmetros químicos que geram a complexação dos metais nos sistemas aquáticos apresentam algumas dificuldades, relacionadas à complexidade estrutural destes ligantes e ao elevado número de sítios ligantes (que depende da relação de concentração entre o metal e o ligante). A ANOVA com 95 % de confiança indica que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos *para* AH e EDTA. Os resultados foram obtidos pela análise das médias das recuperações ($F_{cal} = 0,47 < F_{crit} = 5,99$). Esse resultado foi satisfatório, considerando que a fase difusiva - o gel de agarose - utilizada nos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC é classificada como poro aberto (Fatin-Rouge, Starchev, & Buffle, 2004). Desse modo, a fração complexada em águas naturais compreende as frações lábeis orgânicas e inorgânicas. Ressalta-se que, nesse estudo, não foi aplicada a fase difusiva restritiva, na qual, devido ao tamanho dos poros, as frações lábeis orgânicas

se difundem vagarosamente, enquanto as frações lábeis inorgânicas e as espécies iônicas livres se propagam mais rapidamente.

I.5.8 APLICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT-MTK10 E DGT-SC NO RIO IRAÍ

Para determinação da concentração lábil de Ba^{2+} e Sr^{2+} via ICP OES, três dispositivos de cada fase ligante DGT-MTK10 e DGT-SC foram imersos, por 24 h, em amostras de água coletadas no rio Iraí. O procedimento de coleta dessas amostras ocorreu conforme item I.4.13. Também foram determinados a concentração total recuperável, a concentração total dissolvida e a concentração particulada de Ba^{2+} e Sr^{2+} , e os parâmetros de potencial hidrogeniônico (pH), de alcalinidade total, de teores de cloreto dissolvido, de carbono orgânico dissolvido (COD) e de sólidos suspensos totais (SST). Esses parâmetros fornecem informações importantes em relação à qualidade da água e aos agentes complexantes nesse ambiente. Os valores desse estudo foram comparados com os dados encontrados na literatura da mesma região (Scheffer, 2006; SODRÉ, SCHNITZLER, SCHEFFER, & GRASSI, 2012), conforme apresentado na Tabela 8.

TABELA 8 - PARÂMETROS DO RIO IRAÍ OBTIDOS NESSE ESTUDO E DA LITERATURA.

RIO IRAÍ	pH	ALCALINIDADE (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	CLORETO (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)
(Scheffer, 2006)	5,70	11,25	8,50	9,46	6,70
(SODRÉ et al., 2012)	6,50	16,00	4,40	7,00	13,00
NESSE ESTUDO	7,02	18,38	5,68	5,29	12,08

n=3

O metabolismo de muitas espécies aquáticas dependem do pH. Assim, a resolução CONAMA 430 estabelece que, para a proteção da vida aquática, o pH deve estar na faixa de 6 - 9 (CONAMA, 2011). Valores de pH que extrapolam a faixa recomendada podem ser prejudiciais ou letais para a maioria dos organismos aquáticos, especialmente para os peixes. Valores de pH de rios acima de 10,0 ou abaixo de 4,0 são considerados indicativos de contaminação por efluentes industriais, ou de ocorrência de acidentes com vazamentos de produtos químicos. Por outro lado, em lagos e reservatórios com elevada densidade de fitoplâncton, o

pH apresenta a tendência de valores acima de 9,0, devido à atividade fotossintética das algas que retiram o CO_2 (ANA, 2012). Comparando os valores de pH de 2006, 2012 e 2016, houve um aumento; porém, todos se encontraram na faixa recomendada pelo CONAMA, sendo considerados aceitáveis.

A alcalinidade também é um importante parâmetro para a vida aquática, especialmente para os peixes, pois indica a quantidade de íons na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio, expressando, dessa forma, a capacidade de tamponamento da água (Kochhann et al., 2013). Os valores encontrados nesse estudo foram satisfatórios.

O cloreto é o ânion Cl^- , e sua presença em águas naturais origina-se da dissolução dos solos ou rochas. No entanto, as principais fontes de cloreto são as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele, através da urina, cerca de 4 g de cloreto por dia. Em águas de abastecimento público, o valor máximo aceitável de cloreto é de 250 mg L^{-1} (CONAMA, 2011; WHO, 2011). Os resultados de cloreto apresentados na Tabela 9 revelam uma concentração muito abaixo do limite aceitável, e ainda indica um decréscimo entre o intervalo de tempo de extração dos dados, sugerindo a ausência de aporte de efluente de esgoto doméstico no rio Iraí. O decréscimo, que também ocorreu na concentração de COD, corrobora com o indicativo de ausência de descarte de esgoto doméstico nessa região. O COD é oriundo da decomposição de plantas e animais, e também de vários efluentes e resíduos; é, também, um indicativo do grau de poluição de águas naturais, além de formar complexos com espécies metálicas (SCHEFFER et al., 2007).

O valor de SST obtido nesse estudo foi satisfatório e está muito próximo do valor encontrado por Sodré e colaboradores, apesar do aumento comparado com valor obtido em 2006. O valor encontrado, por exemplo, no rio Iguaçu, que recebe um aporte significativo de efluentes de esgoto doméstico, foi de 32 mg L^{-1} (Scheffer, 2006; SODRÉ et al., 2012). Os parâmetros apresentados na Tabela 8, para o rio Iraí, sugerem uma região pouco impactada pelas atividades antrópicas, como o descarte de efluentes de origem doméstica ou industrial. Desse modo, o valor obtido para SST indica pouco material particulado em suspensão quando comparado com rios que sofrem maior impacto de atividades antrópicas. No que se refere à distribuição das espécies metálicas Ba^{2+} e Sr^{2+} no rio Iraí, a concentração total recuperável (MTR), a concentração total dissolvida (MTD) e a concentração das espécies metálicas associadas ao material particulado, normalizado em função do teor de

SST (MPart), estão apresentados na Tabela 9. As determinações foram realizadas em triplicata, obtendo-se desvios médios inferiores a 5 %.

TABELA 9 - RESULTADOS DA DISTRIBUIÇÃO DE Ba^{2+} E Sr^{2+} NA AMOSTRA DO RIO IRAÍ.

	MTR	MTD		MPart
	$\mu g L^{-1}$	$\mu g L^{-1}$	%	$mg kg^{-1}$
Ba²⁺	15±0	12±1	83	201
Sr²⁺	22±1	21±1	95	92

Esse parâmetro desempenha um papel importante na disponibilidade das espécies metálicas e, conforme apresentado na Tabela 9, o Ba^{2+} e Sr^{2+} encontram-se preferencialmente na fração dissolvida. Em razão da ausência de informações na literatura sobre essas espécies metálicas no rio Iraí, os resultados obtidos na fração MPart foram comparados aos valores relatados no rio Iguaçu por Dos anjos (265 $mg kg^{-1}$ de Ba^{2+} e 19 $mg kg^{-1}$ de Sr^{2+} , fração dissolvida de 90% para o Ba^{2+} e 99% para o Sr^{2+} , e SST de 13,9 $mg L^{-1}$ (V. E. dos Anjos, 2010). O rio Iguaçu sofre maior impacto de atividades antrópicas devido, especialmente, ao aporte de esgoto doméstico. Porém, os valores encontrados nesse estudo para o Ba^{2+} e Sr^{2+} no rio Iraí estão muito próximos dos obtidos no rio Iguaçu, indicando que essas espécies metálicas são oriundas de origem natural, como, por exemplo, da dissolução de minerais.

A MTR obtida para o Ba^{2+} , de 14,5 $\mu g L^{-1}$, está na faixa de 0,7 a 900 $\mu g L^{-1}$ normalmente encontrada em águas naturais, conforme citado anteriormente. Similarmente, a MTR obtida para o Sr^{2+} , de 22 $\mu g L^{-1}$, também está dentro da faixa de valores encontrados em águas naturais, de 21 $\mu g L^{-1}$ a 375 $\mu g L^{-1}$. As concentrações lábeis de Ba^{2+} e Sr^{2+} obtidas nos dispositivos DGT-MTK10 e DGT-SC, imersos em amostras do rio Iraí, estão apresentadas na Tabela 10. As determinações foram realizadas em triplicata, obtendo-se desvios médios inferiores a 5 %.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DE Ba^{2+} E Sr^{2+} DOS DGT-MTK10 E DGT-SC NO RIO IRAÍ.

	DGT-MTK10		DGT-SC	
	$\mu g L^{-1}$	%	$\mu g L^{-1}$	%
Ba²⁺	11±0	74	12±2	80
Sr²⁺	12±0	53	15±1	67

A ANOVA, com 95 % de confiança, indica que não existe diferença significativa na adsorção dos analitos pelas fases ligantes MTK10 e SC. Os resultados foram obtidos pela análise das médias das recuperações ($F_{cal} = 0,66 < F_{crit} = 18,51$). Assim, as fases ligantes MTK10 e SC em águas naturais não diferem na adsorção dos analitos, reproduzindo o mesmo comportamento obtido previamente em sistemas modelo.

Os dados da literatura para o rio Iguaçu relatam concentrações lábeis de Ba^{2+} e Sr^{2+} de 71 % e 94 %, respectivamente (V. E. dos Anjos, 2010). Esses elementos são encontrados majoritariamente na forma biodisponíveis, sendo classificados como não essenciais e apresentando significativo potencial de risco à saúde humana. Portanto, o monitoramento do Ba^{2+} e Sr^{2+} revela-se importante, principalmente nas concentrações lábeis e em águas de abastecimento público.

I.6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitiram ampliar o conhecimento sobre a especiação para o Ba^{2+} e Sr^{2+} , aplicando os dispositivos DGT- MTK10 e DGT- SC em amostras de águas naturais, via ICP OES. Esses analitos ainda carecem de dados na literatura, pois apresentam relevante grau de risco à saúde humana e podem ser encontrados em altas concentrações em ambientes aquáticos. Os procedimentos aplicados no preparo dos géis da fase ligante e da fase difusiva proporcionaram resultados satisfatórios nos estudos de sorção e dessorção, no fator de eluição (f_e), na determinação do coeficiente de difusão aparente (D) e no efeito do pH, da força iônica e da labilidade em sistemas modelo. Por meio da ANOVA com 95 % de confiança, as fases difusivas não apresentaram diferenças significativas nos estudos realizados nesse trabalho, comprovando que os materiais alternativos aplicados na

fase ligante e na fase difusiva do dispositivo DGT obedeceram a primeira Lei de Difusão de Fick.

Os dispositivos modificados DGT-MTK10 e DGT-SC podem ser aplicados nas condições de pH na faixa de 6,0 – 8,0 e de força iônica na faixa de 0,001 – 0,01 mol L⁻¹ em NaNO₃ - condições geralmente encontradas em águas naturais. Os resultados encontrados nas concentrações lábeis foram de 74 % para o Ba²⁺ e 53 % para o Sr²⁺ no DGT-MTK10, e de 80 % para o Ba²⁺ e 67 % para o Sr²⁺ no DGT-SC. Portanto, os analitos se encontram majoritariamente na forma biodisponível em amostras de águas naturais. Os estudos foram realizados em laboratórios e evidenciam que os dispositivos modificados DGT-MTK10 e DGT-SC são uma ferramenta analítica para o controle da labilidade *in situ*, principalmente em águas de abastecimento público. Esses dados podem contribuir para estabelecer um padrão de aceitação de Sr²⁺ na água para o consumo humano.

CAPÍTULO II

II.1 INTRODUÇÃO

O consumo de água envasada tem crescido significativamente, superando o consumo de refrigerantes - que representa uma parte economicamente importante para o setor de bebidas. No mercado mundial, a água envasada atingiu mais de US\$ 117 bilhões em vendas em 2013, com expectativa de atingir US\$ 166,5 bilhões até o ano de 2018 (Datamonitor, 2013).

A Europa detém o maior consumo *per capita* de água envasada no mundo. O consumo anual é estimado em 103,3 L na Europa, 94,5 L na América do Norte, 32,5 L na América Latina, 29,9 L na África e 18,7 L na Ásia. Ainda, estima-se uma média anual de consumo de 103 L na União Europeia (UE), de 124 L na Bélgica, de 114 L na França, de 176 L na Itália e de 122 L em Portugal (Global Markets, 2014). Na UE, cada marca de água mineral natural é reconhecida oficialmente pela autoridade competente. A lista das águas minerais naturais reconhecidas é publicada no Jornal Oficial da União Europeia, disponível no site da Comissão Europeia. Em 2015, mais de 2.000 marcas de águas minerais naturais foram reconhecidas pela UE (EFBW, 2015). De fato, os países com abastecimento público de água potável de de melhor qualidade são os maiores consumidores de água envasada (Burlingame, 2003).

Acompanhando essa tendência mundial, o mercado brasileiro apresenta um crescimento notório. O consumo anual de água envasada *per capita*, que era de 13,2 L em 1997, aumentou para 24,9 L em 2001. O atual índice de consumo *per capita* brasileiro é de 40 L (Abinam, 2013). A taxa de crescimento decorre do fato de que o uso de água envasada está relacionado a um estilo de vida saudável. Os consumidores estão buscando uma água de boa qualidade e livre de impurezas. A água mineral natural deve garantir uma qualidade que não exponha o consumidor a riscos de saúde, devendo ser captada, processada e envasada obedecendo as condições higiênico-sanitárias requeridas e as boas práticas de fabricação (CARDOSO, VEIGA, NASCIMENTO, FIORINI, & AMARAL, 2003).

No entanto, a água mineral natural não pode ser submetida a qualquer tratamento (Codex Alimentarius). A exploração de água mineral no Brasil obedece ao Código de Mineração e ao Código de Águas Minerais, que constituem os

instrumentos básicos legais reguladores da pesquisa e de lavras concedidas dessas águas no território nacional (DNPM, 2005). A coleta deve ser realizada em condições que garantam a manutenção das características originais da água do poço ou da fonte. Essas águas devem permanecer estáveis dentro dos limites de flutuação, sem influência direta de águas superficiais (Brasil, 2006; CAC, 1985).

Os riscos de exposição a contaminantes potencialmente nocivos na água envasada são complexos para avaliar, em razão das diferentes diretrizes para a água potável e a água envasada. Enquanto a água potável possui diretrizes controladas por uma ampla gama de potenciais contaminantes, as águas envasadas são submetidas a testes abrangentes, embora menos frequentes. Outro ponto importante é que as águas minerais envasadas possuem propriedades geoquímicas e hidrogeológicas do aquífero e/ou das águas subterrâneas.

As principais diretrizes são determinadas pela Organização Mundial da Saúde (World Health Organization - WHO), pela Comunidade Econômica Europeia (European Economic Community - ECC), pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US Environmental Protection Agency - EPA), e pelas Legislações Nacionais vigentes RDC 274 e Portaria 2.914. Em geral, essas diretrizes apresentam os mesmos parâmetros de valor máximo permitido (VMP) ou valores muito próximos, conforme apresentados na Tabela 11, para as espécies metálicas de interesse desse estudo.

TABELA 11 - AS PRINCIPAIS DIRETRIZES PARA ÁGUA POTÁVEL E ÁGUA ENVASADA.

ELEMENTO	UNIDADE	WHO ÁGUA POTÁVEL	ECC(1998) ÁGUA POTÁVEL	ECC(2003) ÁGUA ENVASADA	EPA (2009) ÁGUA POTÁVEL	RDC 274 ÁGUA ENVASADA	PORTARIA 2914 ÁGUA POTÁVEL
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Ba	mg L^{-1}	0,7	ne	ne	2,0	0,7	0,7
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	50,0	50,0	50,0	100,0	50,0	50,0
Cu	mg L^{-1}	2,0	2,0	1,0	1,3	1,0	2,0
Fe	mg L^{-1}	ne	0,2	ne	ne	ne	ne
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	10,0	10,0	10,0	15,0	10,0	10,0
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	40,0	10,0	10,0	50,0	10,0	10,0
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	ne	ne	ne	ne	ne	ne

ne = não estabelecido

É um desafio analítico desenvolver métodos para mensurar as espécies metálicas As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se, e Sr em concentrações ultratraço na água mineral envasada, usando a técnica de ICP-MS, devido às interferências espectrais e não espectrais. Entretanto, sendo essencial à vida, a água tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos.

II.2 OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo geral desse Capítulo II é a determinação de elementos traço e ultratraço em água envasada via ICP-MS. Este objetivo geral está vinculado aos seguintes objetivos específicos:

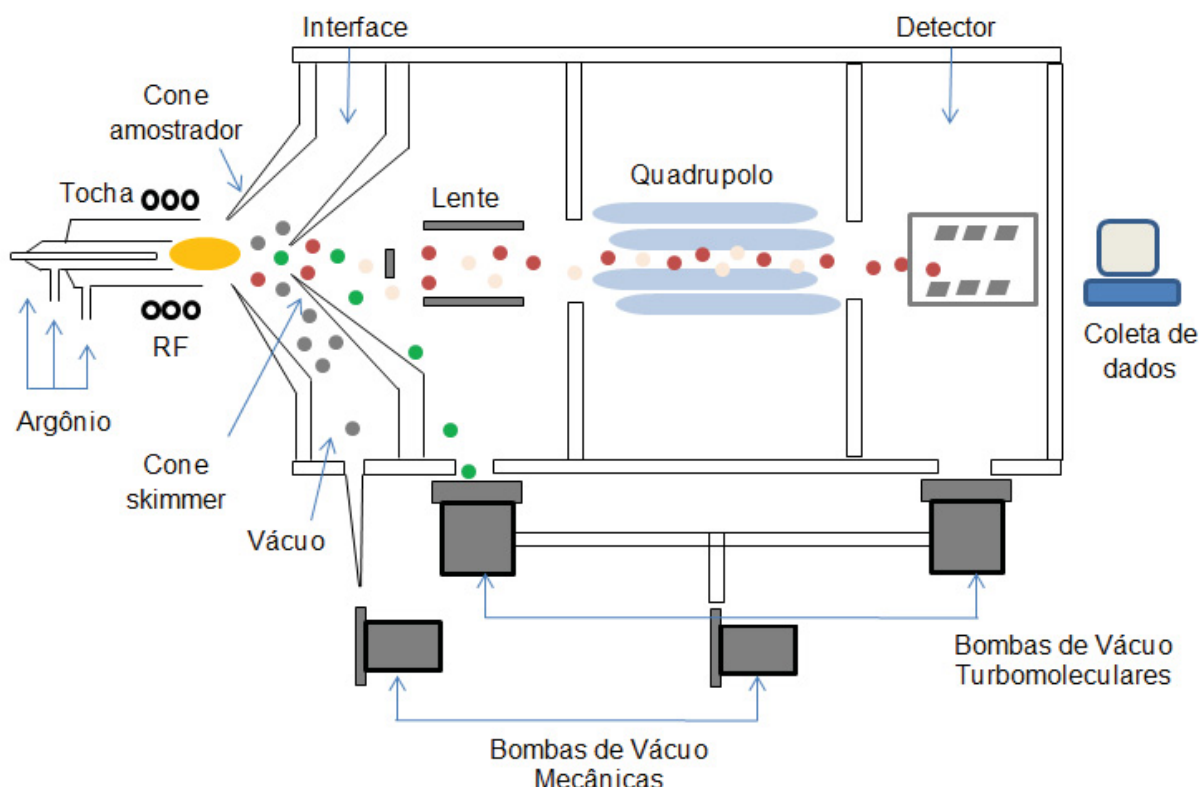
- Determinar os isótopos: ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb em de baixa resolução (LR), ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu e ^{65}Cu em média resolução (MR) e ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se em alta resolução (HR), em água envasada, via espectrometria de massas com setor eletromagnético e dupla focalização com plasma indutivamente acoplado (*double focusing sector field inductively coupled mass spectrometer* – SF-ICP-MS);
- Analisar amostras de água envasada da Europa (Bélgica, Itália, França e Portugal) e da América do Sul (Brasil).

II.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.3.1 ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

O acoplamento da fonte de plasma indutivo a um analisador de massa quadrupolar foi descrito por Houk e colaboradores em 1980. O primeiro protótipo foi disposto comercialmente em 1983. Esse acoplamento se tornou possível com o desenvolvimento da interface entre o plasma induzido sob uma pressão atmosférica e o espectrômetro de massas sustentado em um ambiente de alto vácuo (Houk et al., 1980). Atualmente, ICP-MS é uma técnica indispensável para determinações de elementos-traço e ultratraço. A Figura 23 apresenta um esquema dos componentes fundamentais de um instrumento de ICP-MS, separados em três partes: (i) um plasma indutivamente acoplado de argônio convencional (que abrange temperaturas de 6.000 a 10.000 K) e mantido por uma bobina de radiofrequência após a iniciação, por descarga elétrica, de uma bobina Tesla, onde ocorrem os processos de vaporização, atomização e ionização; (ii) a interface que promove a transferência de íons formados no plasma, introduzindo-os no analisador de massas através de um cone amostrador e um cone *skimmer*. Essa é uma das partes mais críticas do equipamento, pois faz a conexão partindo de uma pressão atmosférica e chegando a uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr; (iii) o analisador de massas do tipo quadrupolo, composto de quatro barras cilíndricas metálicas de iguais diâmetro e comprimento dispostas em paralelo. Em duas barras opostas, é aplicada uma corrente elétrica direta (DC) e, nas outras duas, um potencial de rádio frequência alternante (AC). Desse modo, a seleção de uma razão específica AC/DC em cada par de barras do quadrupolo limita os íons com específica razão massa carga (m/z) a se propagar no interior do quadrupolo numa trajetória estável e, assim, atingir o detector (Thomas, 2001).

FIGURA 23 - ESQUEMA DE UM INSTRUMENTO DE ICP-MS (ADAPTADO DE THOMAS,2001).

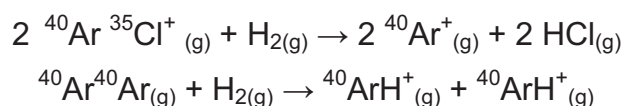


Considerada uma técnica adequada para determinações multielementares, possui ampla faixa linear, frequência analítica, baixos limites de detecção e, como principal vantagem, a melhor detectabilidade (Thomas, 2001). Porém, a técnica possui algumas limitações devido à ocorrência de interferências. As interferências no ICP-MS podem ser espectrais e não espectrais. Interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentem a mesma massa nominal do analito (m/z) (exemplos: $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ e $^{75}\text{As}^+$ ou $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{56}\text{Fe}^+$), resultando em um aumento do sinal analítico. Interferências não espectrais podem ser identificadas pela variação do sinal analítico em razão de fatores que afetam o transporte da amostra, o processo de ionização no plasma e extração do íon, ou a taxa de transferência do íon, no feixe resultante, até alcançar o detector. Esses fatores estão relacionados com a natureza e concentração da matriz da amostra (Evans & Giglio, 1993).

Muitas destas interferências podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo, livre de interferências, embora a sensibilidade possa ser comprometida. No entanto, há elementos que são monoisotópicos e, assim, essa

estratégia não é válida. Para interferências não espectrais, o uso de um padrão interno pode minimizar o efeito de matriz (Hattendorf & Gunther, 2000).

Uma alternativa para remoção de íons poliatômicos tem sido a introdução da célula dinâmica de reação e colisão (DRC), que representa um grande avanço contra interferências espectrais no ICP-MS. A DRC consiste em um quadrupolo ou um hexapolo, posicionado antes do analisador de massas. Em seu interior, é introduzido um gás reativo ou colisional, com a função de eliminar os íons poliatômicos interferentes. Então, cria-se um filtro, focalizando o feixe de íons monoelementares e conduzindo-os ao analisador de massas. Quando, por exemplo, o gás H_2 é inserido na célula de colisão, este pode promover uma reação que ajuda a reduzir e/ou eliminar interferências poliatômicas. Algumas reações estão representadas abaixo, demonstrando que o gás H_2 reage com $^{40}Ar^{35}Cl^+$ e $^{40}Ar^{40}Ar^+$, interferentes em $^{75}As^+$ e $^{80}Se^+$, respectivamente.



Essa tecnologia da célula de reação/colisão remove os interferentes através de dois princípios: discriminação por energia cinética e discriminação por massa. Reações entre íons e moléculas acontecem no interior das células pressurizadas com gases, resultando em novos íons e/ou moléculas com diferentes m/z , não sobrepondo o sinal do analito. Para a discriminação por energia cinética, uma barreira de potencial é gerada no âmbito da célula de reação/colisão até o analisador de massa. A energia cinética gerada dos íons após o processo colisional e/ou reacional é menor que a energia cinética dos íons gerados no plasma. Os interferentes e os analitos são íons gerados no plasma; mas, avaliando as características físicas e as condições experimentais, os interferentes tem maior probabilidade de colidir e/ou reagir com o gás. Após a colisão/reação, os novos íons (ou seja, os íons de menor energia) estão incapacitados de atingir a barreira de potencial, resultando em uma menor quantidade de interferentes durante a trajetória em direção ao analisador de massa (Tanner, Baranov, & Bandura, 2002; Thomas, 2001).

Recentemente, uma nova configuração de equipamento munido de um sistema de espectrômetro de massa em tandem, ou configuração ICP-MS/MS, foi

disponibilizada comercialmente. O espectrômetro de massa com configuração MS/MS é usado há anos em determinações de moléculas orgânicas. Porém, somente em 2012 foi lançado comercialmente o ICP-MS/MS com foco em determinações elementares. O equipamento possui um sistema de reação octapolar (ORS) entre dois analisadores de massa quadrupolo. Essa nova configuração permite remover todos os íons com uma razão m/z diferente do íon de interesse. O primeiro quadrupolo (Q1) antes da cela ORS pode ser utilizado como um filtro para selecionar as espécies que terão acesso à essa cela, permitindo um total controle das reações nesse ambiente. O segundo quadrupolo (Q2), localizado após a cela ORS, permite selecionar a razão m/z do produto da reação. Desse modo, tem-se o controle da entrada de íon na cela ORS e o controle do produto da reação, evitando um decréscimo na sensibilidade (Bolea-Fernandez, Balcaen, Resano, & Vanhaecke, 2014).

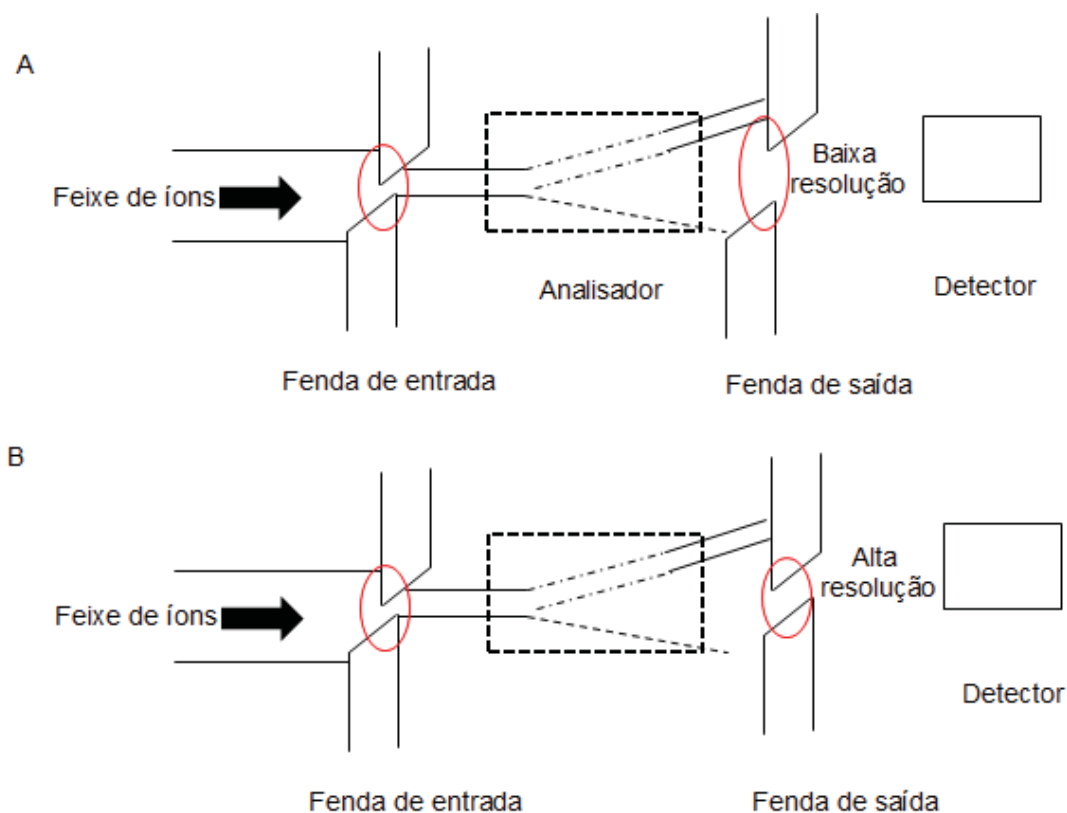
Espectrômetros de massa com setor magnético e dupla focalização SF-ICP-MS (double focusing sector field inductively coupled mass spectrometer) são equipamentos com resolução entre 1.000 – 10.000, usados para separar analitos e interferentes com massas próximas. É, provavelmente, o caminho mais eficiente e elegante para remoção de sobreposição espectral, pois não aplica o plasma frio - “cool plasma”, ou célula de colisão/reação. Porém, ocorre um decréscimo na sensibilidade se utilizado em alta resolução. As principais limitações são o custo elevado e a complexidade (Becker, 2007; Bolea-Fernandez et al., 2014).

II.3.2 SF-ICP-MS

Espectrômetros de massas acoplados ao plasma indutivo com baixa resolução se particularizam pelo uso do quadrupolo como filtro de massas. Porém, os equipamentos de alta resolução consistem na combinação de um campo magnético e um analisador eletrostático para separar as massas. Os íons oriundos do plasma são acelerados em direção do sistema óptico, e incidem por uma fenda de entrada e por outra de saída. O feixe de íons passa pela fenda de entrada, e se espalham em diversos ângulos. Nessa etapa, o campo magnético focaliza o feixe em direção ao analisador eletrostático, que tem a função de direcionar esses íons para o detector através da fenda de saída. Esses equipamentos têm uma alta

transmissão de íons quando em baixa resolução (fenda de saída ampla), alta sensibilidade, baixo ruído de fundo e desvio padrão relativo (DPR) na faixa de 0,01% a 0,05%. Em baixa resolução e menor de 0,1% em alta resolução (fenda de saída estreita), conforme apresentado da Figura 24 (Thomas, 2001).

FIGURA 24 - ESQUEMA DA FENDA DE ENTRADA E FENDA DE SAÍDA DO SF-ICP-MS.



II.3.3 AS ESPÉCIES METÁLICAS As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se E Sr

As espécies metálicas são elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre. Porém, nos últimos anos, tem aumentado a preocupação com os efeitos associados ao crescimento exponencial de fontes de contaminação e à exposição de longo prazo na saúde humana. Abaixo, estão descritas as principais toxicidades das espécies metálicas, evidenciando a importância desse estudo.

Alguns elementos são essenciais para os seres humanos; outros não são, como é o caso do arsênio, um elemento tóxico classificado na categoria 1 pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Câncer (*International Agency for*

Research on Cancer - IARC) (Chen, Ma, & Chen, 2014; Markiewicz, Komorowicz, Sajnog, Belter, & Bara??kiewicz, 2015).

Em experiências com ratos expostos ao Ba^{2+} , em alta concentração, ocorreram danos fisiológicos que resultaram em intoxicação renal, hipertensão, falha cardíaca e a perda da audição (Ohgami et al., 2012).

O Cr^{3+} é um nutriente necessário para o ser humano; já o Cr^{6+} é classificado como muito móvel no ambiente, sendo cancerígeno e mutagênico.

O cobre, amplamente utilizado na indústria e na agricultura, é um elemento importante na formação da hemoglobina, e tem a capacidade de alterar entre Cu^{2+} e Cu^{1+} (usados nas reações redox das enzimas). No entanto, é essa propriedade de transição entre Cu^{2+} e Cu^{1+} que o torna potencialmente tóxico, pois essas transições podem gerar superóxidos e radicais hidroxilas. A excessiva exposição ao cobre tem sido associada a vários efeitos adversos para a saúde, tais como desconforto estomacal e intestinal, danos aos rins e fígado, síndrome de Menkes, doença de Wilson e perda de cognição nos idosos (Fang, Liang, & Chen, 2014).

O ferro é um elemento essencial para a geração de hemoglobina e mioglobina, para a proliferação e diferenciação de células, e é uma substância necessária para a respiração celular em organismos vivos. No entanto, a presença de radicais livres do ferro podem causar danos ao DNA. Recentemente, foi relatado que a ingestão excessiva de ferro pode aumentar o risco de diabetes tipo 2 e de desenvolvimento de câncer (Quezada et al., 2015).

O chumbo é um elemento importante do ponto de vista da saúde pública, podendo ser liberado no meio ambiente a partir de um grande número de fontes - incluindo mineração, fundição, queima de combustíveis fósseis e outras atividades industriais. O chumbo na água de abastecimento público pode ser atribuído à corrosão dos sistemas de canalização. O principal alvo de toxicidade são os rins; chumbo é também uma neurotoxina, ou seja, altera a atividade normal do sistema nervoso (Sigel, Sigel, & Sigel, 2010).

O selênio é um elemento essencial para o ser humano, mas pode ser tóxico em altas concentrações (Bolea-Fernandez et al., 2014).

O excesso de Sr^{2+} é capaz de desenvolver osteomalácia (OM), doença de baixo remodelamento ósseo, com taxa de formação óssea reduzida. Essa doença geralmente provém de distúrbios de cálcio, fósforo e vitamina D, que usualmente acometem os pacientes renais, ou do acúmulo de metais originados da água, de

fluidos de diálise ou de medicamentos contaminados no organismo dos pacientes (Schrooten et al., 1998).

II.4 MATERIAIS E MÉTODOS

II.4.1 EQUIPAMENTOS

As análises foram realizadas no equipamento SF-ICP-MS (ThermoScientific, Alemanha). As amostras foram introduzidas, via bomba peristáltica, em um nebulizador concêntrico (Meinhard), acoplado à câmara de nebulização ciclônica para a introdução no plasma. As análises foram realizadas em baixa resolução ($R = 300$ unidades de massa atômica (u.m.a.)), média resolução ($R = 4.000$ u.m.a.) e alta resolução ($R = 10.000$ u.m.a.), a fim de prevenir potenciais interferências espectrais. O modo de baixa resolução (LR) foi utilizado para os isótopos ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb ; a média resolução (MR) foi utilizada para ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu ; e a alta resolução (HR) foi utilizada para ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se . As condições operacionais do equipamento utilizado nesse estudo são apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12 - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO SF-ICP-MS.

TIPO DE VARREDURA	EScan
POTÊNCIA DA RADIOFREQUÊNCIA (w)	1200
VAZÃO DO GÁS NO NEBULIZADOR (L min^{-1})	0.975
INTERVALO DE MASSA (%)	125
TEMPO DE AMOSTRAGEM	0.010 s
RESOLUÇÃO	BAIXA, MÉDIA, ALTA
TEMPO DE LAVAGEM (s)	60
TEMPO DE ANÁLISE (s)	90
TEMPO MORTO (ns)	1

I.4.2 REAGENTES

Foram utilizados somente reagentes de elevado grau de pureza em todo estudo, como a água ultrapura de resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega$ (Milli-Q; Millipore) e o

ácido nítrico - HNO_3 (ChemLab, Bélgica), purificado por destilação “subboiling”. As soluções de calibração para obtenção das curvas analíticas de As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se e Sr foram preparadas a partir de soluções estoque individuais de 1000 mg L^{-1} (Instrument Solutions, Holanda). Índio (In) e Tálho (Tl) foram adicionados em todas as soluções de calibração e nas amostras como padrão interno (concentração final: $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Para avaliar a exatidão do procedimento analítico, os elementos As, Cu, Fe e Pb foram determinados no material de referência certificado (MRC) - água doce BCR-610 (LGC, Teddington, Reino Unido).

II.4.3 AMOSTRAGEM E PREPARO DAS AMOSTRAS

As 13 marcas de água mineral sem gás envasada foram adquiridas, aleatoriamente, em supermercados locais de 5 países diferentes - Bélgica, Brasil, França, Itália e Portugal - entre os meses de Julho e Agosto de 2015. Para não divulgar os nomes das marcas, as garrafas foram identificadas como B1 e B2 (Bélgica), Br1, Br2 e Br3 (Brasil), F1 e F2 (França), I1, I2 e I3 (Itália) e P1, P2 e P3 (Portugal). Todas as garrafas eram de politereftalato de etileno (PET) com tampa de rosca de plástico. O preparo das amostras consistiu apenas em diluições em meio ácido. Na primeira diluição (9:1), alíquotas de 9 mL das amostras foram transferidas, individualmente, para balões volumétricos de 10 mL, adicionando-se 100 μL da solução do padrão interno e completando-se o volume com HNO_3 20% (vv^{-1}). E na segunda diluição (1:9), alíquotas de 1,0 mL das amostras foram transferidas, individualmente, para balões volumétricos de 10 mL, adicionando-se 100 μL da solução do padrão interno e completando-se o volume com HNO_3 2% (vv^{-1}). Diferentes diluições foram realizadas para avaliar os efeitos de matriz, que resultam na supressão ou aumento do sinal do analito. Todas as amostras foram analisadas 24 horas após o preparo para assegurar a estabilidade das soluções.

As concentrações das soluções usadas na curva analítica foram de 0, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, para determinar os isótopos em modo de baixa resolução (LR) de ^{82}Se , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , em média resolução (MR) de ^{52}Cr , ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{65}Cu , e em alta resolução (HR) de ^{53}Cr , ^{75}As , ^{77}Se e ^{82}Se , nas amostras com diluição (1:9 vv^{-1}). Para determinar os isótopos anteriores,

com exceções de ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{137}Ba , ^{138}Ba , no modo de baixa resolução (LR) em amostras com diluição (9:1 vv^{-1}), as concentrações das soluções usadas na curva analítica foram 0, 1,0, 5,0, 10,0 e 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).

II.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.5.1 PARÂMETROS DE MÉRITO

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com as normas da IUPAC, considerando-se, para LOD, três vezes o desvio padrão de dez medidas do branco analítico dividido pela inclinação da curva de calibração e, para o LOQ, dez vezes o desvio padrão do branco analítico dividido pela inclinação da curva de calibração, conforme apresentados na Tabela 14, para diluição (1:9 vv^{-1}), e na Tabela 15, para diluição (9:1 vv^{-1}).

As curvas analíticas foram avaliadas pelo coeficiente de determinação (R^2). Todos os isótopos monitorados, em ambas as diluições (1:9 vv^{-1}) e (9:1 vv^{-1}), estão apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

TABELA 13 - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E QUANTIFICAÇÃO (LOQ) COM DILUIÇÃO(1:9 v v⁻¹).

ABUNDÂNCIA (%)	ISÓTOPO	RESOLUÇÃO DE MASSA	R ²	LOD µg L ⁻¹	LOQ µg L ⁻¹
8,73	⁸² Se	BAIXA	0,9997	0,024	0,079
9,86	⁸⁶ Sr	BAIXA	0,9997	0,003	0,009
7,00	⁸⁷ Sr	BAIXA	0,9997	0,003	0,010
11,23	¹³⁷ Ba	BAIXA	0,9998	0,002	0,008
71,70	¹³⁸ Ba	BAIXA	0,9994	0,001	0,004
24,1	²⁰⁶ Pb	BAIXA	0,9997	0,001	0,004
22,1	²⁰⁷ Pb	BAIXA	0,9995	0,001	0,004
52,4	²⁰⁸ Pb	BAIXA	0,9994	0,001	0,003
83,79	⁵² Cr	MÉDIA	0,9995	0,005	0,016
5,85	⁵⁴ Fe	MÉDIA	0,9982	0,056	0,185
91,75	⁵⁶ Fe	MÉDIA	0,9979	0,018	0,061
2,12	⁵⁷ Fe	MÉDIA	0,9983	0,075	0,251
69,17	⁶³ Cu	MÉDIA	0,9983	0,008	0,026
30,83	⁶⁵ Cu	MÉDIA	0,9981	0,024	0,082
9,50	⁵³ Cr	ALTA	0,9992	0,018	0,059
100	⁷⁵ As	ALTA	0,9996	0,014	0,048
7,63	⁷⁷ Se	ALTA	0,9999	0,066	0,220
8,73	⁸² Se	ALTA	0,9929	0,235	0,784

TABELA 14 - LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E QUANTIFICAÇÃO (LOQ) COM DILUIÇÃO(9:1 v v⁻¹).

ABUNDÂNCIA (%)	ISÓTOPO	RESOLUÇÃO DE MASSA	R ²	LOD µg L ⁻¹	LOQ µg L ⁻¹
8,73	⁸² Se	BAIXA	0,9996	0,036	0,120
24,1	²⁰⁶ Pb	BAIXA	0,9999	0,002	0,007
22,1	²⁰⁷ Pb	BAIXA	0,9999	0,001	0,004
52,4	²⁰⁸ Pb	BAIXA	0,9997	0,002	0,006
83,79	⁵² Cr	MÉDIA	0,9995	0,001	0,003
5,85	⁵⁴ Fe	MÉDIA	0,9997	0,088	0,294
91,75	⁵⁶ Fe	MÉDIA	0,9997	0,151	0,502
2,12	⁵⁷ Fe	MÉDIA	0,9997	0,098	0,327
69,17	⁶³ Cu	MÉDIA	0,9996	0,006	0,020
30,83	⁶⁵ Cu	MÉDIA	0,9996	0,002	0,006
9,50	⁵³ Cr	ALTA	0,9994	0,010	0,034
100	⁷⁵ As	ALTA	0,9972	0,004	0,014
7,63	⁷⁷ Se	ALTA	0,9994	0,010	0,032
8,73	⁸² Se	ALTA	0,9951	0,123	0,412

Na Tabela 13, são apresentados os dados encontrados na diluição (1:9 vv⁻¹), na faixa de concentração entre 0,5 – 10 µg L⁻¹. Os resultados dos coeficientes de determinação (R²) foram satisfatórios para todos os analitos, com um intervalo entre 0,9929 - 0,9999, significando uma boa linearidade para a faixa de concentração estudada. Para a diluição (9:1 vv⁻¹), na faixa de concentração entre 1 – 20 µg L⁻¹, conforme apresentado na Tabela 14, os resultados foram satisfatórios entre 0,9951 - 0,9999, demonstrando boa linearidade e permanecendo na mesma ordem de magnitude.

Os resultados das Tabelas 13 e 14 para os analitos ⁷⁷Se e ⁸²Se mensurados em alta resolução, quando comparados com os resultados em baixa resolução, apresentaram uma redução na sensibilidade em cerca de duas ordens de grandeza. Esse comportamento é reportado na literatura, por Bolea-Fernandez e colaboradores, para As e Se (Bolea-Fernandez et al., 2014). Essa diferença na sensibilidade ocorre devido à redução na transmissão de íons em alta resolução. Os LODs para as diluições (1:9 vv⁻¹) e (9:1 vv⁻¹) foram calculados a partir da equação da reta obtida para cada analito, após construção da curva analítica. Os resultados foram na faixa de 0,001 – 0,235 µg L⁻¹ para (1:9 vv⁻¹) e de 0,001 – 0,123 µg L⁻¹ para (9:1 vv⁻¹), conforme as Tabelas 14 e 15. Assim, esse estudo apresentou LODs inferiores a estudos similares com água envasada, via ICP-MS e ICP OES, que foram entre 0,001 – 10 µg L⁻¹ (Rosborg et al., 2005). Cidu e colaboradores reportaram LODs na faixa de 0,05 - 10 µg L⁻¹ para água envasada, usando ICP-MS e geração de hidretos acoplada ao ICP-MS (Cidu, Frau, & Tore, 2011). Esses LODs foram alcançados devido a esse tipo de equipamento SF-ICP-MS, que conta com uma alta transmissão de íons, alta sensibilidade e baixo ruído de fundo. O teste ANOVA, com 95 % de confiança, indica que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos pelo somatório das médias dos analitos, via SF-ICP-MS, com diluições 1:9 e 9:1 vv⁻¹ ($F_{cal} = 0,002 < F_{crit} = 4,225$). Desde modo, pode-se inferir que as interferências espectrais foram insignificantes.

O desempenho do método foi avaliado em termos de linearidade, limites de detecção e quantificação. Os resultados obtidos para os analitos As, Cu, Fe e Pb no material de referência certificado (MRC), a água doce BCR-610, foram utilizados para validar o método. Diferenças relativas entre a concentração medida para os analitos são relatados como percentagem de erro (% de erro = 100 x (Cm - Cc)/Cc,

onde C_m é a concentração medida e C_c é a concentração certificada, conforme apresentado na Tabela 15.

TABELA 15 - RESULTADOS DO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO BCR-610 VIA SF-ICP-MS.

MRC - BCR 610								
Abundância (%)	Isótopo / Resolução de massa	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. Medida Diluição 1:9 $\mu\text{g L}^{-1}$	(%) de Erro	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. Medida Diluição 9:1 $\mu\text{g L}^{-1}$	(%) de Erro	Conc. certif. $\mu\text{g L}^{-1}$
24,1	^{206}Pb (LR)	0,004	$9,39 \pm 3,77$	20,69	0,007	$7,49 \pm 4,43$	3,73	$7,78 \pm 0,13$
22,1	^{207}Pb (LR)	0,004	$8,99 \pm 1,00$	15,55	0,004	$6,94 \pm 5,19$	10,80	$7,78 \pm 0,13$
52,4	^{208}Pb (LR)	0,003	$9,36 \pm 2,39$	20,31	0,006	$7,18 \pm 4,02$	7,71	$7,78 \pm 0,13$
5,85	^{54}Fe (MR)	0,185	$1991,22 \pm 0,75$	20,35	0,294	$1583,94 \pm 0,52$	36,64	2500 ± 100
91,75	^{56}Fe (MR)	0,061	$2822,57 \pm 1,38$	12,90	0,502	$2275,30 \pm 1,05$	8,99	2500 ± 100
2,12	^{57}Fe (MR)	0,251	$2872,52 \pm 0,99$	14,90	0,327	$2189,41 \pm 0,56$	12,42	2500 ± 100
69,17	^{63}Cu (MR)	0,026	$53,94 \pm 0,67$	18,03	0,020	$40,30 \pm 0,52$	11,82	$45,7 \pm 1,5$
30,83	^{65}Cu (MR)	0,082	$53,56 \pm 1,29$	17,20	0,006	$40,18 \pm 0,61$	12,08	$45,7 \pm 1,5$
100	^{75}As (HR)	0,048	$13,17 \pm 7,32$	21,94	0,014	$12,49 \pm 2,74$	15,65	$10,8 \pm 0,4$

Os valores encontrados como percentagem de erro nesse estudo foram na faixa de 12,20 – 21,94 %, na diluição 1:9 vv^{-1} , e na faixa de 7,71 – 15,6 %, na diluição 9:1 vv^{-1} , para os isótopos mais abundantes analisados. Os resultados são, então, próximos aos reportados na literatura, com faixas de 5 – 10 % para o Pb, Fe, Cu e 20 % para o As (Uglietti, Gabrielli, Olesik, Lutton, & Thompson, 2014). A ANOVA, com 95 % de confiança, indica que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos pelo somatório das médias dos analitos, via SF-ICP-MS, com diluições 1:9 e 9:1 vv^{-1} ($F_{\text{cal}} = 0,07 < F_{\text{crit}} = 3,40$). Tal resultado indica que o método é robusto frente à variação de concentração.

II.5.2 As, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Se E Sr EM ÁGUA MINERAL ENVASADA

Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 - RESULTADOS DE 13 MARCAS DE ÁGUA ENVASADA; UNIDADE: (µg L⁻¹).

	⁸² Se (LR)	⁸⁶ Sr (LR)	⁸⁷ Sr (LR)	¹³⁷ Ba (LR)	¹³⁸ Ba (LR)	²⁰⁶ Pb (LR)	²⁰⁷ Pb (LR)	²⁰⁸ Pb (LR)	⁵² Cr (MR)	⁵⁴ Fe (MR)	⁵⁶ Fe (MR)	⁵⁷ Fe (MR)	⁶³ Cu (MR)	⁶⁵ Cu (MR)	⁵³ Cr (HR)	⁷⁵ As (HR)	⁷⁷ Se (HR)	⁸² Se (HR)
B1	D (1:9) 0,26	12,87 nd	15,84 Nd	1,95 nd	2,01 nd	0,59 0,002*	0,59 0,001*	0,73 0,002*	0,15 0,001*	2,89 0,088*	3,60 0,151*	4,49 0,098*	1,25 0,006*	1,30 0,002*	0,21 0,060	0,31 0,004*	0,45 0,030	1,97 0,23
B2	D (1:9) 0,90	2926,48 nd	2943,05 Nd	40,90 nd	40,62 nd	0,59 0,002*	0,61 0,002*	0,72 0,002*	0,25 0,001*	2,48 0,088*	3,58 0,151*	4,37 0,098*	1,32 0,006*	1,41 0,002*	0,30 0,009	0,27 0,004*	0,45 0,010*	2,40 0,27
Br1	D (1:9) 0,22	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,001*	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,002*	0,09	0,004*	0,010*	0,27
D (1:9)	1,07	37,79	39,17	0,15	0,20	0,58	0,58	0,71	11,35	5,28	2,72	3,40	1,27	1,41	12,54	5,84	1,61	0,62
Br2	D (1:9) 0,86	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	9,16	2,77	0,151*	0,098*	0,006*	0,002*	9,09	5,06	1,08	0,84
D (1:9)	0,024*	21,32	26,14	16,95	17,02	0,58	0,59	0,70	0,26	1,78	2,44	3,27	1,30	1,32	0,48	0,34	0,45	0,235*
Br3	D (1:9) 0,036*	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,10	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,001	0,16	0,004*	0,010*	0,123*
D (1:9)	0,024*	45,39	56,55	127,71	129,52	0,58	0,60	0,71	0,16	7,23	9,96	10,74	2,94	3,04	0,31	4,43	0,56	2,59
F1	D (1:9) 0,036*	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,001*	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,002*	0,05	3,37	0,010*	0,123*
D (1:9)	0,38	383,25	386,59	113,76	114,25	0,58	0,59	0,70	0,37	2,04	2,75	3,51	1,27	1,41	0,60	0,63	0,61	0,235*
F2	D (1:9) 0,23	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,12	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,02	0,16	0,12	0,07	0,123*
D (1:9)	0,31	60,62	85,04	0,37	0,41	0,56	0,57	0,69	0,39	2,08	2,80	3,29	1,40	1,50	0,48	5,01	0,51	2,04
I1	D (1:9) 0,036*	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,001*	0,01	0,01	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,002*	0,010*	0,004*	0,010*	0,123*
D (1:9)	0,41	52,79	55,00	5,89	5,96	0,59	0,60	0,72	0,53	2,80	3,71	4,32	1,28	1,33	0,81	6,89	0,82	0,235*
I2	D (1:9) 0,23	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,20	0,088*	0,151*	0,098*	0,02	0,03	0,24	5,25	0,21	0,123*
D (1:9)	0,38	212,07	219,69	39,98	38,77	0,59	0,60	0,72	0,64	1,94	2,87	3,87	1,41	1,44	0,90	0,68	0,67	0,235*
I3	D (1:9) 0,23	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,39	0,088*	0,151*	0,098*	0,006*	0,01	0,42	0,16	0,10	0,123*
D (1:9)	0,14	6,29	7,81	0,10	0,13	0,58	0,58	0,70	0,19	2,58	3,58	4,47	1,34	1,33	0,35	2,88	0,71	2,23
P1	D (1:9) 0,036*	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,01	0,088*	0,151*	0,098*	0,06	0,07	0,08	1,73	0,010*	0,123*
D (1:9)	0,10	12,51	18,50	5,36	5,47	0,61	0,60	0,72	0,77	3,46	4,55	5,45	1,72	1,80	0,82	0,80	0,45	2,25
P2	D (1:9) 0,036*	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,001*	0,088*	0,151*	0,098*	0,16	0,16	0,07	0,24	0,010*	0,123*
D (1:9)	0,50	3,75	19,74	10,72	10,80	0,59	0,60	0,72	0,28	2,55	3,46	4,23	20,52	20,55	0,41	2,20	1,17	1,96
P3	D (1:9) 0,42	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,06	0,088*	0,151*	0,098*	15,83	15,64	0,12	1,41	0,15	0,123*
D (1:9)	0,31	60,62	85,04	0,37	0,41	0,56	0,57	0,69	0,39	2,08	2,80	3,29	1,40	1,50	0,48	5,01	0,51	2,04
D (1:9)	0,07	nd	nd	nd	nd	0,002*	0,01	0,002*	0,001*	0,088*	0,151*	0,098*	0,05	0,05	0,08	0,92	0,11	0,46

Bélgica (B1, B2), Brasil (Br1, Br2, Br3), França (F1, F2), Itália (I1, I2, I3) e Portugal (P1, P2, P3).

D (1:9) = Diluição (1:9 v v⁻¹) em HNO₃ 2 % (v v⁻¹)

D (9:1) = Diluição (9:1 v v⁻¹) em HNO₃ 20 % (v v⁻¹).

LR =Baixa resolução, MR = Média resolução e HR = Alta resolução.

nd = não determinado , no método aplicado no SF-ICP-MS não foram escolhidos esses isótopos.

*LOD da espécie metálica, pois, os valores determinados estavam abaixo do LOD.

I.5.2.1 ARSÊNIO

O Arsênio é um elemento monoisotópico ($m/z = 75$) que sofre sobreposição de espécies poliatômicas $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (75,47 %), óxido $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$ (99,76 %) e íons de dupla carga Sm^{2+} (7,47%), Nd^{2+} (5,63 %). As análises contendo altas concentrações de Cl representam o ponto fraco da quantificação de ^{75}As . O cloreto, juntamente com os íons Ar^+ , forma íons $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$; quanto maior a concentração de cloreto na amostra, maior será a intensidade da interferência (D'Illio, Violante, Majorani, & Petrucci, 2011). Para evitar essas interferências, as amostras foram diluídas com HNO_3 . Os resultados de LOQ obtidos nesse estudo, com diluição 1:9 vv^{-1} em 2 % vv^{-1} de HNO_3 , foi de 14 ng L^{-1} para o isótopo ^{75}As - próximo ao reportado na literatura, de 10 ng L^{-1} (Bolea-Fernandez et al., 2014), sendo ambos em alta resolução. A concentração de arsênio encontrada foi na faixa de $<\text{LOD} - 6,89 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, resultado abaixo do valor máximo permitido (VMP) pelas principais diretrizes para água potável e água envasada, de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O nível de segurança estabelecido é de $0,0003 \text{ mg/kg/dia}$ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Em um estudo similar, com 37 marcas de água mineral de algumas cidades da Itália e França (incluindo cinco marcas F1, F2, I1, I2 e I3, também analisadas nesse estudo), são reportados resultados com média de $1,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $14,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). Em outro estudo, com 70 marcas de água mineral da Turquia, foram obtidos resultados com média de $0,44 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $30,63 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Ressalta-se que todas as marcas avaliadas cumprem os padrões de (VMP) das principais diretrizes, apresentadas na Tabela 11. Considerando a alta toxicidade do Arsênio, o consumo regular de água acima de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pode representar um risco à saúde dos indivíduos (Güler & Alpaslan, 2009).

II.5.2.2 BÁRIO

As concentrações dos isótopos de bário encontradas foram na faixa de $0,10 - 129,52 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, abaixo dos VMP das principais diretrizes para água potável e água envasada, conforme apresentado na Tabela 11. Neste caso, existe uma variação entre as diretrizes, com valores não estabelecidos (ne), $700 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $2000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Na literatura, são reportados (Cidu et al., 2011) resultados com média de $34 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e

máxima de $220 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram obtidos resultados com média de $4,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $360,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009). Conforme supracitado, classifica-se como exposição crônica 0,2 mg de bário/Kg/dia, via oral, num período maior ou igual a 1 ano (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015).

II.5.2.3 CROMO

O cromo possui quatro isótopos: ^{50}Cr (4,35 %), ^{52}Cr (83,79 %), ^{53}Cr (9,50 %) e ^{54}Cr (2,37 %). A determinação do Cr é tradicionalmente um desafio, devido às interferências do argônio - $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ - e das espécies poliatômicas - $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$ e $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (D'Illio et al., 2011). As concentrações encontradas para o cromo foram na faixa de $<\text{LOD} - 12,54 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses valores estão abaixo do VMP, de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, das principais diretrizes para água potável e água envasada, conforme apresentado na Tabela 11. Na literatura, são reportadas concentrações abaixo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). O nível de segurança estabelecido é de 0,9 $\mu\text{g/kg/dia}$ para o Cr(VI) (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram encontrados resultados com média de $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $6,40 \mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009).

II.5.2.4 COBRE

As concentrações encontradas para o cobre foram na faixa de $<\text{LOD} - 20,55 \mu\text{g L}^{-1}$, valores abaixo do VPM, de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, das principais diretrizes para água potável e água envasada, conforme a Tabela 11. Na literatura, são reportadas concentrações médias de $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). O nível de segurança estabelecido é de 0,01 mg/kg/dia (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram encontrados resultados com média de $0,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de $6,78 \mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009).

II.5.2.5 FERRO

As concentrações determinadas para o ferro variaram na faixa de <LOD a 10,74 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esses valores ficaram abaixo do VPM, de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Porém, a maioria das principais diretrizes para água potável e água envasada possuem valores não estabelecidos (ne) para o ferro, conforme a Tabela 11. Na literatura, são reportadas concentrações abaixo de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, com apenas duas marcas apresentando resultados acima de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de 190 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram encontrados resultados com média de 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de 48,88 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009).

II.5.2.6 CHUMBO

As concentrações determinadas para o chumbo foram na faixa de <LOD – 0,73 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores abaixo do VPM, de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, das principais diretrizes para água potável e água envasada, conforme apresentado na Tabela 11. Na literatura, são reportadas concentrações abaixo de 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram encontrados resultados com média de 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de 0,32 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009). A faixa encontrada em águas superficiais e subterrâneas nos Estados Unidos é de 5 - 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015).

II.5.2.7 SELÊNIO

As concentrações para o selênio foram na faixa de <LOD - 2,59 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores abaixo do VPM, de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, das principais diretrizes para água potável e água envasada, conforme apresentado na Tabela 11. Na literatura, são reportadas concentrações abaixo de 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). O nível de segurança estabelecido é de 0,005 mg/kg/dia (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015). Outro ponto relevante foi o limite de detecção encontrado nesse estudo para a diluição (1:9 v/v) em HNO_3 2 % (v/v), de 66 ng L^{-1} para o isótopo ^{77}Se . Na literatura, é reportado um valor de 66 ng L^{-1} , ambos em alta resolução (Bolea-

Fernandez et al., 2014). Os isótopos mais abundantes são ^{80}Se (49,7 %) e ^{78}Se (23,6 %); porém, sofrem sobreposição via interferências poliatômicas da fonte do plasma - $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ (99,20 %), $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ (96,55 %) e $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ (12,55 %), respectivamente. Outros isótopos - ^{74}Se (0,90 %), ^{76}Se (9,0 %), ^{77}Se (7,60 %) e ^{82}Se (9,20 %) - também sofrem interferências da fonte do plasma (argônio) e do efeito de matriz, tais como $^{38}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ (0,04 %), $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$ (67,13 %), $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ (24,13 %) e $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}^+$ (0,64 %), $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$ (4,18 %) (Pedrero & Madrid, 2009) (Ogra, Ishiwata, & Suzuki, 2005)(D'Illio et al., 2011). Nesse estudo, foram avaliados os isótopos ^{77}Se e ^{82}Se , devido à redução de interferências.

II.5.2.8 ESTRÔNCIO

As concentrações para o estrôncio foram na faixa de 3,75 – 2943,05 $\mu\text{g L}^{-1}$. As principais diretrizes para água potável e água envasada, apresentadas na Tabela 11, possuem valores não estabelecidos (ne) para o estrôncio. Na literatura, são reportadas concentrações com média de 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cidu et al., 2011). Em 70 marcas de água mineral da Turquia, foram encontrados resultados com média de 48,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e máxima de 519,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Güler & Alpaslan, 2009). E, conforme supracitado, o recomendado é de 600 $\mu\text{g/kg/dia}$, o que representa um limite máximo de consumo de 25 mg L^{-1} na água potável (USEPA, 2007).

II.6 CONCLUSÕES

As 13 marcas de água envasada apresentaram uma ampla faixa na concentração para cada analito. Alguns fatores ambientais, como clima e geoquímica, contribuem para esses resultados em diferentes fontes de águas naturais. Algumas alterações químicas também podem ocorrer durante o armazenamento e transporte, especialmente quando as garrafas são expostas à luz solar. Todos os analitos determinados estavam abaixo dos valores máximos permitidos (VMP) das principais diretrizes para água potável e água envasada. No entanto, comparando os resultados entre as diferentes diluições, foi observado o efeito de matriz, vinculado às interferências não espectrais que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou, ainda, que podem alterar a extração e a condução dos íons para o analisador de massas.

2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abinam. (2013). Associação Brasileira da Indústria de Águas Minerais. Retrieved January 1, 2015, from <http://www.abinam.com.br/home.php>
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., & C. Sarzaninia, E. M. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37, 1619–1627.
- Abollino, O., Giacomino, a., Malandrino, M., & Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, 38(3-4), 227–236. doi:10.1016/j.clay.2007.04.002
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2015). www.atsdr.cdc.gov.
- Aguilar, M. R. M. P., & Novaes, A. C. (2002). REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS. *Química Nova*, 25(6), 1145–1154.
- Akcay, H. (1998). Aqueous speciation and pH effect on the sorption behavior of uranium by montmorillonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 237(1-2), 133–137. doi:10.1007/BF02386676
- ALLEN, H. E. ., & HANSEN, D. J. . (1996). The importance of chemical speciation to water quality criteria. *Water Environment Research*, 68(42).
- ANA. (2012). Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. *Agência Nacional das Águas*. Retrieved June 20, 2008, from <http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/PanoramaAguasSuperficiaisPortugues.pdf>
- APHA. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22th ed.). Washington DC,.
- Bağ, H., Lale, M., & Rehber Türker, a. (1999). Determination of Cu, Zn and Cd in water by FAAS after preconcentration by baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized on sepiolite. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363(3), 224–230. doi:10.1007/s002160051178
- Bag, H., Lale, M., & Rehber Türker, A. (1998). Determination of iron and nickel by flame atomic absorption spectrophotometry after preconcentration on *Saccharomyces cerevisiae* immobilized sepiolite. *Talanta*, 47(3), 689–696. doi:10.1016/S0039-9140(98)00104-0
- BALBASI, M., TOSUN, A., AKCELIK, O., & ERGUN, M. (2011). Biosorption of Copper (II) from Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae* : Kinetics and Thermodynamics. *Gazi University Journal of Science*, 25(3), 783–791. Retrieved from <http://dergipark.gov.tr/gujs/issue/7424/97475>
- Becker, J. S. (2007). *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Wiley.
- Biscaro, P. A., & Menegário, A. A. (2007). Pré-concentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. *Química Nova*, 30(2), 323–326.
- Bolea-Fernandez, E., Balcaen, L., Resano, M., & Vanhaecke, F. (2014). Interference-free determination of ultra-trace concentrations of arsenic and selenium using

- methyl fluoride as a reaction gas in ICP–MS/MS. *Analytical Chemistry*, 86, 7969–77. doi:10.1021/ac502023h
- BOSS, C. B., & FREDEEN, K. J. (1999). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (3° Ed.). USA: Perkin-Elmer Corp.
- Bradl, H. (2002). *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*. (H. Bradl, Ed.). London: Academic Press.
- Brasil. (2006). Ministério da Saúde. Resolução n° 173, de 13 de Setembro de 2006. Dispõe sobre o Regulamento Técnico de Boas Práticas para Indústria e Comercialização de Água Mineral Natural e de Água Natural e a Lista de Verificação das Boas Práticas para Indu.
- Buck, K. N., Ross, J. R. M., Russell Flegal, A., & Bruland, K. W. (2007). A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California. *Environmental Research*, 105(1), 5–19. doi:10.1016/j.envres.2006.07.006
- Burlingame, B. (2003). Reflections on water. *Journal of Food Composition and Analysis*, (16), 533–534.
- Cabrera, W. E., Schrooten, I., Broe, M. E. D. E., & Haese, P. C. D. (1999). Strontium and Bone. *JOURNAL OF BONE AND MINERAL RESEARCH*, 14(5).
- CAC. (1985). Recommended International Code of Hygienic Practice for the Collecting, Processing and Marketing of Natural Mineral Water. *Codex Committee on Natural Mineral Waters*.
- Campos, M. L. A. M., Bendo, A., & Vie, F. C. (2002). MÉTODOS DE BAIXO CUSTO PARA PURIFICAÇÃO DE REAGENTES E CONTROLE DA CONTAMINAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS EM ÁGUAS NATURAIS. *Química Nova*, 25, 808 – 813.
- Campos, M. L. A. M., Bendo, A., & Viel, F. (2002). Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para determinação de metais traços em águas naturais. *Química Nova*, (25), 808.
- CARDOSO, C. C., VEIGA, S. M. O. M., NASCIMENTO, L. C., FIORINI, J. E., & AMARAL, L. A. (2003). Avaliação microbiológica de um processo de sanificação de galões de água com a utilização do ozônio. *Ciência E Tecnologia de Alimento*, 23.
- CARUSO, J. A., KLAUE, B., MICHALKE, B., & ROCKE, D. M. (2003). Group assessment: elemental speciation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 56(32).
- Chen, M. L., Ma, L. Y., & Chen, X. W. (2014). New procedures for arsenic speciation: A review. *Talanta*, 125, 78–86. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.037
- Chojnacka, K. (2010). Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3), 299–307. doi:10.1016/j.envint.2009.12.001
- Chostak, C. L. (2014). *Dispositivos DGT Modificados com Materiais Alternativos para uso na Especificação de Elementos Traço*. UFPR.
- Chostak, C. L., Campos, M. S. De, Simone, B., Abate, G., & Grassi, M. T. (2015). DISPOSITIVOS DGT MODIFICADOS COM MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA USO NA ESPECIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO. *Química Nova*, 38(3),

356–363.

- Cidu, R., Frau, F., & Tore, P. (2011). Drinking water quality: Comparing inorganic components in bottled water and Italian tap water. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(2), 184–193. doi:10.1016/j.jfca.2010.08.005
- Colaço, C. D., Yabuki, L. N. ., Alcântara, A. L., & Menegário, A. (2012). COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE METAIS EM MATERIAIS NÃO CONVENCIONAIS (AGAROSE E ACETATO DE CELULOSE) USADOS NA TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO. *Química Nova*, 35(7), 1–5.
- Colaço, C. D., Yabuki, L. N. M., Rolisola, A. M., Menegário, A. A., de Almeida, E., Suárez, C. A., ... do Nascimento Filho, V. F. (2014). Determination of mercury in river water by diffusive gradients in thin films using P81 membrane as binding layer. *Talanta*, 129, 417–21. doi:10.1016/j.talanta.2014.05.025
- CONAMA, (Conselho Nacional de Meio Ambiente). (2011). Resolução nº 430/2011. Brasília,: Ministério do meio ambiente.
- Crespi, A. M. (2013). *Aplicação De Isótopos De Estrôncio , Oxigênio E Hidrogênio Como Traçadores De Anomalias Hidrogeoquímicas De Bário No Sistema Aquífero Bauru No Município Gália (Sp).* USP.
- D'Haese, P. C., Schrooten, I., Goodman, W. G., Cabrera, W. E., Lamberts, L. V., Elseviers, M. M., ... De Broe, M. E. (2000). Increased bone strontium levels in hemodialysis patients with osteomalacia. *Kidney International*, 57(3), 1107–1114. doi:10.1046/j.1523-1755.2000.00938.x
- D'Ilio, S., Violante, N., Majorani, C., & Petrucci, F. (2011). Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. *Analytica Chimica Acta*, 698(1-2), 6–13. doi:10.1016/j.aca.2011.04.052
- Datamonitor. (2013). Datamonitor (2013). Retrieved September 1, 2015, from <http://www.companiesandmarkets.com/Market/Food-and-Drink/Market-Research/Global-Markets-for-Bottled-Water-Products/RPT124721>
- Davison, W. ., & Zhang, H. . (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, (367), 546–548.
- Divis, P., Szkandera, R., Brulík, L., Docekalová, H., Matús, P., & Bujdos, M. (2009). Application of new resin gels for measuring mercury by diffusive gradients in a thin-films technique. *Analytical Sciences : The International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 25(4), 575–8. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19359803>
- DNPM. (2005). Departamento Nacional de Produção Mineral. Retrieved January 1, 2015, from <http://www.dnpm.gov.br/>
- dos Anjos, V. E. (2010). *Desenvolvimento e Avaliação de Sensores Baseados em Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração(DGT) para o Estudo de Especiação de Metais em Águas Natuaris.* Universidade Federal do Paraná.
- DOS ANJOS, V. E., ABATE, G., & GRASSI, M. T. (2010). COMPARAÇÃO DA LABILIDADE DE METAIS EMPREGANDO VOLTAMETRIA, DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) E MODELO COMPUTACIONAL. *Química Nova*, 33(6), 1307–1312.

- DOS ANJOS, V. E., ABATE, G., & GRASSI, M. T. (2011). Potentiality of the use of montmorillonite in diffusive gradients in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb, and Zn in natural waters. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 4.
- dos Anjos, V. E., Rohwedder, J. R., Cadore, S., Abate, G., & Grassi, M. T. (2014). Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science*, 99, 289–296. doi:10.1016/j.clay.2014.07.013
- EFBW. (2015). EFBW (European Federation of Bottled Waters) (2015). Retrieved September 1, 2015, from <http://www.efbw.org>
- Evans, E. H., & Giglio, J. J. (1993). Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 1–18.
- Fang, B., Liang, Y., & Chen, F. (2014). Highly sensitive and selective determination of cupric ions by using N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine as fluorescent chemosensor and related applications. *Talanta*, 119, 601–605. doi:10.1016/j.talanta.2013.11.066
- Farhan, S. N., & Khadom, A. A. (2015). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by *Saccharomyces Cerevisiae*. *International Journal of Industrial Chemistry*, 6(2), 119–130. doi:10.1007/s40090-015-0038-8
- Fatin-Rouge, N., Starchev, K., & Buffle, J. (2004). Size Effects on Diffusion Processes within Agarose Gels. *Biophysical Journal*, 86(5), 2710–2719. doi:10.1016/S0006-3495(04)74325-8
- Ford, R. G., Scheinost, A. C., & Sparks, D. L. (2001). Frontiers in Metal Sorption / Precipitation Mechanisms on Soil Mineral Surfaces. *Advances*, 74.
- Franz, G. A. S., Cunha, C. L. N., & Gobbi, M. F. (2005). EUTROFIZAÇÃO EM UM RESERVATÓRIO DESTINADO AO ABASTECIMENTO PÚBLICO: o caso do reservatório do Iraí-PR. In *XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos* (pp. 1–20).
- Frois, S. R., Grassi, M. T., de Campos, M. S., & Abate, G. (2012). Determination of Cr(VI) in water samples by ICP OES after separation of Cr(III) by Montmorillonite. *Analytical Methods*, 4389–4394. doi:10.1039/c2ay26125a
- FROIS, S. R., GRASSI, M. T., FERNANDES, T. C., BARRETO, R. A. S., & ABATE, G. (2011). Pré-concentração de Cr(III) e a análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. *Química Nova*, 34(3), 462–467.
- GADD, G. M. (1993). Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytologist*, 124(47), 25–60. doi:10.2307/2558069
- Garmo, O. A., Royset, O., Steinnes, E., & Flaten, T. P. (2003). Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. *Analytical Chemistry*, 75(14).
- Gimpel, J., Zhang, H. A. O., & Edwards, A. C. (2003). In Situ Trace Metal Speciation in Lake Surface Waters Using DGT, Dialysis, and Filtration. *Environmental Science & Technology*, 37(1), 138–146.
- Global Markets. (2014). Global Markets for Bottled Water Products. *bcc research*. Retrieved August 20, 2015, from <https://www.bccresearch.com/market->

- research/food-and-beverage/bottled-water-products-FOD070A.html
- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*. McGRAW-HILL (Vol. 76). New York.
doi:10.1097/00010694-195310000-00009
- Guimarães, V., Azenha, M., Rocha, F., Silva, F., & Bobos, I. (2015). Influence of pH, concentration and ionic strength during batch and flow-through continuous stirred reactor experiments of Sr²⁺-adsorption onto montmorillonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(3), 2243–2255.
doi:10.1007/s10967-014-3709-6
- Güler, C., & Alpaslan, M. (2009). Mineral content of 70 bottled water brands sold on the Turkish market: Assessment of their compliance with current regulations. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(7-8), 728–737.
doi:10.1016/j.jfca.2009.03.004
- Gupta, S. Sen, & Bhattacharyya, K. G. (2006). Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3), 247–57. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.008
- Hattendorf, B., & Gunther, D. (2000). Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(9), 1125–1131. doi:10.1039/B001677M
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology: Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)*, 19(2-3), 125–40. doi:10.1016/j.jtemb.2005.02.010
- Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L., & Taylor, C. E. (1980). Spectrometric Determination of Trace Elements. *Analytical Chemistry*, 52, 2283–2289.
- Jenne, E. a. (1998). *Chapter 1 - Adsorption of Metals by Geomedia: Data Analysis, Modeling, Controlling Factors, and Related Issues*. *Adsorption of Metals by Geomedia*. Woodhead Publishing Limited. doi:10.1016/B978-012384245-9/50002-5
- Jiménez-Piedrahita, M., Altier, A., Cecilia, J., Rey-Castro, C., Galceran, J., & Puy, J. (2015). Influence of the settling of the resin beads on diffusion gradients in thin films measurements. *Analytica Chimica Acta*, 885, 148–155.
doi:10.1016/j.aca.2015.04.054
- Kawi, S., & Yao, Y. Z. (1999). Silica bonded K10 montmorillonite (SBM): *Microporous and Mesoporous Materials*, 28(1), 25–34. doi:10.1016/S1387-1811(98)00279-0
- Kersanach, M. W., Andrade, C. F. F. A., Hang, H., Milani, M. R., & Niencheskia, L. F. H. (2009). In situ Measurement of Trace Metals in Estuarine Waters of Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *J. Braz. Chem. Soc.*, 20(2), 333–340.
- Kochhann, D., Behr, E. R., de Chaves, A., Mesko, M. F., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., & Baldisserotto, B. (2013). Environmental quality evaluation of the Vacacaí River, Rio Grande do Sul, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 70(4), 1727–1733. doi:10.1007/s12665-013-2260-z
- Kraepiel, A., Keiler, K. C., & Morel, F. M. M. (1999). A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(1), 43–54.

doi:10.1006/jcis.1998.5947

- MANNING, T. J., & GROW, W. R. (1997). Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *THE CHEMICAL EDUCATOR*. doi:10.1016/B978-0-444-43029-8.50011-6
- Maquieira, A., Elmahadi, H., & Puchades, R. (1996). Preconcentration and determination of some lanthanide elements by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(??), 99–106.
- Markiewicz, B., Komorowicz, I., Sajnog, A., Belter, M., & Bara??kiewicz, D. (2015). Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS - Technique establishing metrological traceability: A review since 2000. *Talanta*, 132, 814–828. doi:10.1016/j.talanta.2014.10.002
- Mason, S., Hamon, R., Nolan, A., Zhang, H., & Davison, W. (2005). Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical Chemistry*, 77(19), 6339–46. doi:10.1021/ac0507183
- Melo, V. de F., Andrade, M., Batista, A. H., Favaretto, N., Grassi, M. ., & Campos, M. S. (2012). Chumbo e Zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalúrgica de metais. *Química Nova*, 35(1), 22–29.
- Menegário, A. a, Tonello, P. S., & Durrant, S. F. (2010). Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 683(1), 107–12. doi:10.1016/j.aca.2010.10.016
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170(6), 1389–1416. doi:10.1007/s12010-013-0269-0
- Mongin, S., Uribe, R., Puy, J., Cecília, J., Galceran, J., Zhang, H., & Davison, W. (2011). Key role of the resin layer thickness in the lability of complexes measured by DGT. *Environmental Science and Technology*, 45(11), 4869–4875. doi:10.1021/es200609v
- MOZETO, A. A., & JARDIM, W. de F. (2002). A QUÍMICA AMBIENTAL NO BRASIL. *Química Nova*, 25, 7–11. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- MS, 2.914/2011. (2011). Portaria MS Portaria MS. *Regulation*, MS nº 2914, 34.
- Mustapha, M. U., & Halimoon, N. (2015). Microorganisms and Biosorption of Heavy Metals in the Environment: A Review Paper. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*, 07(05), 253–256. doi:10.4172/1948-5948.1000219
- Négrel, P. (2006). Water-granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry*, 21(8), 1432–1454. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.04.007
- Ogra, Y., Ishiwata, K., & Suzuki, K. T. (2005). Effects of deuterium in octopole reaction and collision cell ICP-MS on detection of selenium in extracellular fluids. *Analytica Chimica Acta*, 554(1-2), 123–129. doi:10.1016/j.aca.2005.08.021
- Ohgami, N., Hori, S., Ohgami, K., Tamura, H., Tsuzuki, T., Ohnuma, S., & Kato, M. (2012). Exposure to low-dose barium by drinking water causes hearing loss in mice. *NeuroToxicology*, 33(5), 1276–1283. doi:10.1016/j.neuro.2012.07.008

- Oskarsson, A. (2015). Barium. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 625–634. doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00029-9
- Panther, J. G., Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Welsh, D. T., & Zhao, H. (2012). DGT measurement of dissolved aluminum species in waters: Comparing chelex-100 and titanium dioxide-based adsorbents. *Environmental Science and Technology*, 46(4), 2267–2275. doi:10.1021/es203674n
- Panther, J. G., Bennett, W. W., Welsh, D. T., & Teasdale, P. R. (2014). Simultaneous Measurement of Trace Metal and Oxyanion Concentrations in Water using Diffusive Gradients in Thin Films with a Chelex – Metsorb Mixed Binding Layer.
- Pedrero, Z., & Madrid, Y. (2009). Novel approaches for selenium speciation in foodstuffs and biological specimens: a review. *Analytica Chimica Acta*, 634(2), 135–52. doi:10.1016/j.aca.2008.12.026
- Pescim, G. F., Marrach, G., Vannuci-Silva, M., Souza, L. A., & Menegário, A. A. (2012). Speciation of lead in seawater and river water by using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent in the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(5), 1581–8. doi:10.1007/s00216-012-6248-4
- Puy, J., Uribe, R., Mongin, S., Galceran, J., Cecília, J., Levy, J., ... Davison, W. (2012). Lability criteria in diffusive gradients in thin films. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(25), 6564–6573. doi:10.1021/jp212629z
- Quezada, A. A., Ohara, K., Ratanawimarnwong, N., Nacapricha, D., Murakami, H., Teshima, N., & Sakai, T. (2015). Stopped-in-loop flow analysis system for successive determination of trace vanadium and iron in drinking water using their catalytic reactions☆. *Talanta*, 144, 844–850. doi:10.1016/j.talanta.2015.07.006
- Rocha, O. G. F., Lima, E. M., & Alvarez-leite, E. M. (2006). Estrôncio e osteodistrofia de origem renal - Breve revisão da literatura. *Revista Brasileira de Toxicologia*, 19(1), 49 – 57.
- Rosborg, I., Nihlgård, B., Gerhardsson, L., Gernersson, M.-L., Ohlin, R., & Olsson, T. (2005). Concentrations of inorganic elements in bottled waters on the Swedish market. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 217–27. doi:10.1007/s10653-004-1612-8
- Sander, S. G., Buck, K. N., & Wells, M. (2015). The effect of natural organic ligands on trace metal speciation in San Francisco Bay: Implications for water quality criteria. *Marine Chemistry*, 173, 269–281. doi:10.1016/j.marchem.2014.09.015
- SANTOS, P. S. (1992). *Ciência e Tecnologia de Argilas* (2º Ed.). São Paulo.
- Scheffer, E. W. O. (2006). *Dinâmica e comportamento do cobre em ambientes aquáticos urbanos: influência de fatores geoquímicos e de sulfetos solúveis*. Universidade Federal do Paraná.
- SCHEFFER, E. W. O., SODRÉ, F. F., & GRASSI, M. T. (2007). FATORES QUE GOVERNAM A ESPECIAÇÃO DO COBRE EM AMBIENTES AQUÁTICOS URBANOS EVIDÊNCIAS DA CONTRIBUIÇÃO DE SULFETOS SOLÚVEIS. *Química Nova*, 30(2), 332–338.
- Schrooten, I., Cabrera, W., Goodman, W. G., Dauwe, S., Lamberts, L. V., Marynissen, R., ... D'Haese, P. C. (1998). Strontium causes osteomalacia in

- chronic renal failure rats. *Kidney International*, 54(2), 448–456.
doi:10.1046/j.1523-1755.1998.00035.x
- Sigel, A., Sigel, H., & Sigel, R. K. O. (Eds.). (2010). *Metal ions in life sciences. PhD Proposal* (Vol. 1). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- SIGG, L., VAN LEEUWEN, H. P., TOWN, R. M., BUFFLE, J., CLEVEN, R. F. M. J., Davison, W., ... Riemsdijk, V. (2005). Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology*, 39, 8545–8556. doi:10.1021/es050404x
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., & HOLLER, F. J. (2014). *Fundamentos da Química Analítica*. (Thomson, Ed.) (9ª ed.).
- Smith, R. M., Martell, A. E., & Motekaitis, R. J. (2004). NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. TEXAS.
- SODRÉ, F. F. ., SCHNITZLER, D. C., SCHEFFER, E. W. O., & GRASSI, M. T. (2012). Evaluating Copper Behavior in Urban Surface Waters Under Anthropropic Influence. A Case Study from the Iguaçu River, Brazil. *Aquatic Geochemistry*, 18(5), 389–405. doi:10.1007/s10498-012-9162-7
- Sodré, F. F., Peralta-zamora, P. G., & Grassi, M. T. (2004). Artigo. *Química Nova*, 27(5), 695–700.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017–6027. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.064
- Tanner, S. D., Baranov, V. I., & Bandura, D. R. (2002). Reaction cells and collision cells for ICP-MS: A tutorial review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 57(9), 1361–1452. doi:10.1016/S0584-8547(02)00069-1
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (Vol. 101). doi:10.1007/978-3-7643-8338-1
- Teixeira-Neto, E., & Teixeira-Neto, A. A. (2009). MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS: DESAFIOS CIENTÍFICOS E TECNOLÓGICOS PARA OBTENÇÃO DE NOVOS PRODUTOS COM MAIOR VALOR AGREGADO. *Química Nova*, 32(3), 809 – 817. doi:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300005
- TEMPLETON, D. M., ARIESE, F., CORNELIS, R., DANIELSSON, L. G., MUNTAU, H., & van LEEUWEN, H. P. LOBINSKI, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. IUPAC, Pure and Applied Chemistry.
- Thomas, R. (2001). A Beginner ' s Guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 16(April). Retrieved from www.spectroscopyonline.com
- Tubino, M., & Simoni, J. A. (2007). REFLETINDO SOBRE O CASO CELOBAR®. *Química Nova*, 30(2), 505–506.
- Twiss, M. R., Errécalde, O., Fortin, C., Campbell, P. G. C., Jumarie, C., Denizeau, F., ... van Rees, K. (2000). Guidelines for studies of metal bioavailability and toxicity – why metal speciation should be considered and how! Canadian Network of Toxicology Centres (CNTC). Metal Speciation Theme Team, versão 6.
- Twiss, M. R., Errécalde, O., Fortin, C., Campbell, P. G. C., Jumarie, C., Denizeau, F., ... van Rees, K. (2001). Coupling the use of computer chemical speciation

- models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13(1), 9–24.
doi:10.3184/095422901782775462
- UFPR, & Grassi, M. T. (2011). Processo de preparação de argilominerais naturais para o seu uso como fase sorvente e pré-concentradora de elementos e espécies químicas em dispositivos, processo de construção de dispositivos. Patente PI1105844-7, 24/11/2011.
- Uglietti, C., Gabrielli, P., Olesik, J. W., Lutton, A., & Thompson, L. G. (2014). Large variability of trace element mass fractions determined by ICP-SFMS in ice core samples from worldwide high altitude glaciers. *Applied Geochemistry*, 47, 109–121. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.05.019
- Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., & Maqueda, C. (2002). Modeling adsorption - Desorption processes of CU on edge and planar sites of montmorillonite. *Environmental Science and Technology*, 36(12), 2677–2683. doi:10.1021/es011154x
- Uribe, R., Puy, J., Cecília, J., & Galceran, J. (2013). Kinetic mixture effects in diffusion gradients in thin films (DGT). *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, 15(27), 11349–55. doi:10.1039/c3cp51038g
- USEPA. (2007). Drinking Water Standards and Health Advisories Table, (June), 1–30. Retrieved from http://www3.epa.gov/region09/water/drinking/files/dwsha_0607.pdf
- USEPA, 1996. (1996). Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels, Environmental Protection Agency: Washington, (October).
- Varadwaj, G. B. B., Rana, S., & Parida, K. (2013). Cs salt of Co substituted lacunary phosphotungstate supported K10 montmorillonite showing binary catalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 215, 849–858. doi:10.1016/j.cej.2012.11.036
- Velde, B. (1992). *Introduction to Clay Minerals*. (Chapman & Hall, Eds.). London.
- VERWEIJ, W. (2013). Program Chemical Equilibria in Aquatic Systems (CHEAQS) Pro Version P2013.1.
- Villegas, R. A. S., Espírito Santo Jr., J. L. do, Mattos, M. C. S. de, Aguiar, M. R. M. P. de, & Guarino, A. W. S. (2005). Characterization of natural Brazilian clays and their utilization as catalysts in the coiodination of alkenes with water and alcohols. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(3b), 565–570. doi:10.1590/S0103-50532005000400012
- Wang, J., & Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 427–451. doi:10.1016/j.biotechadv.2006.03.001
- Whitby, H., & van den Berg, C. M. G. (2015). Evidence for copper-binding humic substances in seawater. *Marine Chemistry*, 173, 282–290. doi:10.1016/j.marchem.2014.09.011
- WHO. (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality 3ed., 1, 554. doi:10.1016/S1462-0758(00)00006-6
- WHO. (2011). Guidelines for Drinking-water Quality. Retrieved from http://wwwlive.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf

- WHO, W. H. O. (1996). Trace Elements in Human Nutrition and Health.
- Younssi, I. E., Rhadfi, T., Atlamsani, A., Quisefit, J., Herbst, F., & Draoui, K. (2012). K-10 montmorillonite: An efficient and reusable catalyst for the aerobic CC bond cleavage of α -substituted ketones. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 437–445. doi:10.1016/j.molcata.2012.07.022
- Zhang, H., & Davison, W. (1995). Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 67(19), 3391–3400. doi:10.1021/ac00115a005
- Zhang, H., & Davison, W. (1999). Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398(2-3), 329–340. doi:10.1016/S0003-2670(99)00458-4
- Zhang, H., Davison, W., Sciences, E., & La, L. (2000). Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Analytical Chemistry*, 72(18), 4447–4457.